

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-260954

(43)Date of publication of application : 13.09.2002

(51)Int.Cl.

H01G 4/30

H01G 13/00

(21)Application number : 2001-057729

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 02.03.2001

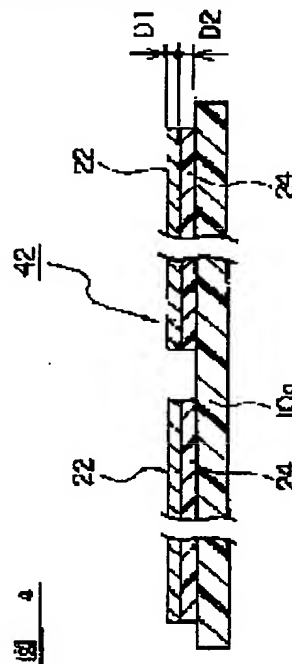
(72)Inventor : SATO TATSUNORI  
MIYASHITA MASATAKA

## (54) CERAMIC GREEN BODY AND MANUFACTURING OF CERAMIC ELECTRONIC COMPONENT

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a ceramic green body such as a green chip where defects cannot be easily generated in structure after burning.

**SOLUTION:** The ceramic green body (42) has a ceramic green sheet (10a) containing a first bonding agent, and a metal film (22) formed in a specific pattern on the surface of the ceramic green sheet via a bonding layer (24) containing a second bonding agent. When thermal decomposition temperature in the first bonding agent is set to  $T1^{\circ}\text{C}$ , and that in the second one is set to  $T2^{\circ}\text{C}$ , the relation expression of  $T1-T2<20$  is met, and the bonding layer containing the second bonding agent is composed by a compound that is not changed into carbon in the thermal decomposition process.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-260954

(P2002-260954A)

(43) 公開日 平成14年9月13日 (2002.9.13)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 G 4/30

識別記号

3 1 1

F I

H 0 1 G 4/30

テマコード\* (参考)

3 1 1 D 5 E 0 8 2

13/00

3 9 1

13/00

3 1 1 A

3 9 1 E

3 9 1 H

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願2001-57729(P2001-57729)

(22) 出願日

平成13年3月2日 (2001.3.2)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 佐藤 達典

東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72) 発明者 宮下 正孝

東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74) 代理人 100097180

弁理士 前田 均 (外2名)

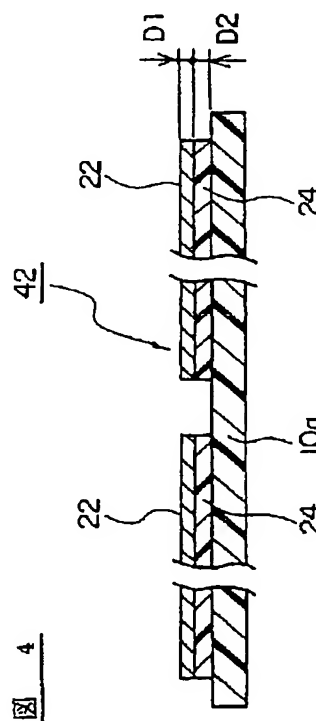
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックグリーン体およびセラミック電子部品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 焼成後に構造欠陥を生じるおそれが少ないグリーンチップなどのセラミックグリーン体を提供すること。

【解決手段】 第1結合剤を含むセラミックグリーンシート (10a) と、前記セラミックグリーンシートの表面に、第2結合剤を含む接着層 (24) を介して所定パターンで形成された金属膜 (22) とを有し、前記各結合剤の熱分解温度を、第1結合剤: T1℃、第2結合剤: T2℃とした場合に、 $T1 - T2 < 20$  の関係式を満足し、前記第2結合剤を含む接着層が、熱分解過程でカーボンとならない化合物で構成してあるセラミックグリーン体 (42)。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1結合剤を含むセラミックグリーンシートと、

前記セラミックグリーンシートの表面に、第2結合剤を含む接着層を介して所定パターンで形成された金属膜とを有し、

前記各結合剤の熱分解温度を、第1結合剤： $T_1^{\circ}\text{C}$ 、第2結合剤： $T_2^{\circ}\text{C}$ とした場合に、 $T_1 - T_2 < 20$ の関係式を満足し、

前記第2結合剤を含む接着層が、熱分解過程でカーボンとならない化合物で構成してあることを特徴とするセラミックグリーン体。

【請求項2】 前記金属膜が、前記セラミックグリーンシートの表面に50g以上の接着力で形成してある請求項1に記載のセラミックグリーン体。

【請求項3】 前記接着層における第2結合剤の含有量が50～100重量%である請求項1または2に記載のセラミックグリーン体。

【請求項4】 前記接着層の厚みが0.1～10 $\mu\text{m}$ である請求項1～3のいずれかに記載のセラミックグリーン体。

【請求項5】 前記セラミックグリーンシートにおける第1結合剤の含有量が1～25重量%である請求項1～4のいずれかに記載のセラミックグリーン体。

【請求項6】 前記金属膜が卑金属を含む請求項1～5のいずれかに記載のセラミックグリーン体。

【請求項7】 第1結合剤を含むセラミックグリーンシートの表面に、第2結合剤を含む接着層を介して所定パターンで金属膜が形成され、

前記各結合剤の熱分解温度を、第1結合剤： $T_1^{\circ}\text{C}$ 、第2結合剤： $T_2^{\circ}\text{C}$ とした場合に、 $T_1 - T_2 < 20$ の関係式を満足し、

前記第2結合剤を含む接着層が、熱分解過程でカーボンとならない化合物で構成されるセラミックグリーン体を有する焼成前素子本体を脱バインダ処理する工程と、前記脱バインダ後の焼成前素子本体を焼成する工程とを有するセラミック電子部品の製造方法。

【請求項8】 前記脱バインダ処理を、5～300 $^{\circ}\text{C}$ /時間の昇温速度、150～400 $^{\circ}\text{C}$ の保持温度、および0.5～24時間の保持時間で行うことを特徴とする請求項7に記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項9】 前記脱バインダ処理前に、前記焼成前素子本体を切断する工程をさらに有する請求項8に記載のセラミック電子部品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セラミックグリーン体と、このセラミックグリーン体を用いたセラミック電子部品の製造方法と、に関する。

【0002】

【従来の技術】セラミック電子部品の一例としての積層セラミックコンデンサは、通常、誘電体層用ペーストと内部電極層用ペーストとを交互に複数積層して得られるグリーンチップ（焼成前素子本体）を同時焼成して製造される。

【0003】グリーンチップを得る方法としては、キャリアフィルム上に誘電体層ペーストを用いてドクターブレード法などによりセラミックグリーンシートを形成し、この上に内部電極層用ペーストを所定パターンで印刷した後、これらを1層ずつ剥離、積層していく方法（シート法）が知られている。また、たとえばスクリーン印刷法を用いて、キャリアフィルム上に誘電体層ペーストと内部電極層用ペーストとを交互に複数印刷した後、キャリアフィルムを剥離する方法（印刷法）も知られている。

【0004】これらのシート法および印刷法は、いずれも内部電極層用ペーストを用いて内部電極パターンを印刷により形成するものであることから、原料金属粒子の粒子サイズまたはスクリーンの厚さなどにより内部電極の薄層化に限界があった。

【0005】そこで、内部電極層用ペーストを用いず、代わりにキャリアフィルム上に各種薄膜形成方法により形成された金属膜を用い、これを内部電極パターンとして、セラミックグリーンシートの表面に転写する方法（転写法）が提案されている。

【0006】その反面、接着性がほとんどない金属膜を、一般に結合剤の含有量が少ないセラミックグリーンシートの表面に欠陥なく転写することは困難であることから、接着層を介して、金属膜をセラミックグリーンシートの表面に形成することとしている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このように、各種方法により製造されたグリーンチップを焼成して得られる積層セラミックコンデンサは、セラミックと金属とをセラミックの焼結温度で同時焼成することから、デラミネーションやクラックなどの構造欠陥を、コンデンサの内部に生じることがあった。

【0008】なお、文献：「ニューケラス3、積層セラミックコンデンサ（学献社）」では、焼成前に行われる脱バインダ処理工程において、セラミックグリーンシートに含まれる結合剤（バインダ）が急激に分解されることにより、コンデンサ内部の構造欠陥を生じることが示されている（同文献57～58頁参照）。そして、バインダの急激な分解を避けるためには、昇温速度をできるだけ緩やかにすることが有効であることも開示されている。

【0009】本発明の目的は、焼成後に構造欠陥を生じのおそれが少ないグリーンチップなどのセラミックグリーン体、およびこれを用いた積層セラミックコンデンサなどのセラミック電子部品の製造方法を提供することで

ある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、所定パターンの金属膜を接着層を介してセラミックグリーンシートの表面に転写して得られるセラミックグリーン体を用いて積層セラミックコンデンサなどのセラミック電子部品を製造するに際し、セラミックグリーンシートに含まれる結合剤と、セラミックグリーンシートと金属膜との間に介在された接着層に含まれる結合剤とを特定の樹脂で構成することにより、電子部品内部の構造欠陥を少なくできることを見出した。

【0011】すなわち、本発明に係るセラミックグリーン体は、第1結合剤を含むセラミックグリーンシートと、前記セラミックグリーンシートの表面に、第2結合剤を含む接着層を介して所定パターンで形成された金属膜とを有し、前記各結合剤の熱分解温度を、第1結合剤： $T1^{\circ}\text{C}$ 、第2結合剤： $T2^{\circ}\text{C}$ とした場合に、 $T1 - T2 < 20$ の関係式を満足し、前記第2結合剤を含む接着層が、熱分解過程でカーボンとならない化合物で構成してあることを特徴とする。

【0012】本発明に係るセラミック電子部品の製造方法は、第1結合剤を含むセラミックグリーンシートの表面に、第2結合剤を含む接着層を介して所定パターンで金属膜が形成され、前記各結合剤の熱分解温度を、第1結合剤： $T1^{\circ}\text{C}$ 、第2結合剤： $T2^{\circ}\text{C}$ とした場合に、 $T1 - T2 < 20$ の関係式を満足し、前記第2結合剤を含む接着層が、熱分解過程でカーボンとならない化合物で構成されるセラミックグリーン体を有する焼成前素子本体を脱バインダ処理する工程と、前記脱バインダ後の焼成前素子本体を焼成する工程とを有する。

【0013】本明細書において、熱分解温度( $T1$ 、 $T2$ )とは、熱重量分析(TG)を用い、大気中雰囲気において、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて $600^{\circ}\text{C}$ まで第2結合剤成分を加熱していき、重量が、初期重量 $100$ から $0$ (ゼロ)になった時点での温度を意味する。熱分解過程でカーボンとならない化合物としては、その構造中に、 $(-C=C-)$ や $(-C\equiv C-)$ の不飽和結合を多く含む高分子量の有機化合物や、芳香族系以外の有機化合物が挙げられる。

【0014】前記焼成前素子本体は、前記セラミックグリーン体を有していればよく、前記セラミックグリーン体の単層で構成してあってもよいし、あるいは前記セラミックグリーン体を、他のセラミックグリーン体および/または他のセラミックグリーンシートとともに積層して得られる積層体で構成してあってもよい。積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品を製造する場合には、前記焼成前素子本体は、前記積層体で構成される。

【0015】好ましくは、前記脱バインダ処理を、 $5 \sim 300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度、 $150 \sim 400^{\circ}\text{C}$ の保持温

度、および $0.5 \sim 24$ 時間の保持時間で行う。

【0016】好ましくは、前記脱バインダ処理前に、前記焼成前素子本体を切断する工程をさらに有する。

【0017】好ましくは、前記金属膜が、前記セラミックグリーンシートの表面に $50\text{g}$ 以上の接着力で形成してある。

【0018】本明細書において、金属膜の接着力は、リード線( $\phi 1.2\text{mm}$ )を金属膜の表面に瞬間接着剤を用いて接着させ、当該リード線を引張試験機(商品名: MODEL1311D、AIKOH ENGINEERING社製)につなぎ、金属膜の部分のみを引張速度: $2\text{mm}/\text{分}$ で引っ張る過程で、金属膜がセラミックグリーンシートから剥がれる際の負荷荷重を意味する。

【0019】好ましくは、前記接着層における第2結合剤の含有量が $50 \sim 100$ 重量%である。

【0020】好ましくは、前記接着層の厚みが $0.1 \sim 10\mu\text{m}$ である。

【0021】好ましくは、前記セラミックグリーンシートにおける第1結合剤の含有量が $1 \sim 25$ 重量%である。

【0022】好ましくは、前記金属膜が卑金属を含む。

【0023】なお、本発明に係るセラミックグリーン体は、たとえば、基体の表面に所定パターンで金属膜が形成され、前記金属膜の表面に第2結合剤を含む接着層が形成されている金属膜転写用部材の接着層側を、第1結合剤を含むセラミックグリーンシートに接触させる工程と、前記セラミックグリーンシートから前記基体を引き離し、前記セラミックグリーンシートの表面に前記接着層を介して前記所定パターンの金属膜を転写する工程とを有する製造方法により製造することができる。

【0024】本発明に係るセラミックグリーン体の製造に用いることができる金属膜転写用部材は、たとえば、基体の表面に所定パターンで金属膜を形成する工程と、前記金属膜の表面に第2結合剤を含む接着層を形成する工程とを有する製造方法により製造することができる。

【0025】前記接着層の形成方法は、特に限定されず、たとえば、電着塗装法や噴霧塗装法、印刷法などの方法を挙げることができる。ただし、金属膜表面にのみ形成できる観点からは電着塗装法により形成することが好ましい。

【0026】

【作用】本発明に係るセラミックグリーン体では、セラミックグリーンシートに含まれる第1結合剤の熱分解温度( $T1$ )と、接着層に含まれる第2結合剤の熱分解温度( $T2$ )とを特定の関係式を満足するように選択し、しかも第2結合剤を含む接着層が熱分解過程でカーボンとならない化合物で構成してある。

【0027】このため、このセラミックグリーン体を用いて脱バインダ処理しても、セラミックスと金属膜との間でノンラミネーションが発生するおそれは少なく、焼

成後のセラミック電子部品内部にデラミネーションなどの構造欠陥を生じるおそれは少ない。その結果、本発明のセラミックグリーン体を用いて製造されたセラミック電子部品は、電気特性、物理特性および耐久特性などの種々の特性の低下を引き起こすことはない。

【0028】本発明において、前記金属膜を前記セラミックグリーンシートの表面に50g以上の接着力で形成することで、金属膜がセラミックグリーンシートの表面に確実に固定されるので、セラミックグリーン体を積層する際に金属膜の位置ずれや剥がれを生じるおそれは少ない。

【0029】従って、金属膜の位置ずれにより生じるショート不良や、金属膜の剥がれにより生じるノンラミネーションが発生するおそれは少なく、その結果、焼成後のセラミック電子部品内部の構造欠陥が防止される。

【0030】セラミック電子部品としては、特に限定されず、たとえば積層セラミックコンデンサ、圧電素子、チップインダクタ、チップバリスタ、チップサーミスタ、チップ抵抗、その他の表面実装（SMD）チップ型電子部品などが挙げられる。

#### 【0031】

【発明の実施の形態】以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。図1は本実施形態に係る積層セラミックコンデンサの一部破断面図、図2は図1の積層セラミックコンデンサの平面図、図3は図1および図2に示すコンデンサの製造過程に用いるセラミックグリーン体の斜視図、図4は図3のIV-IV線に沿う断面図、図5はセラミックグリーン体の製造過程に用いる金属膜転写用部材の斜視図、図6は図5のVI-VI線に沿う断面図、図7（A）～図7（F）はセラミックグリーンシートへの金属膜の転写方法の一例を示す工程図、図8

（A）および図8（B）は図1および図2に示すコンデンサの製造過程に用いるセラミックグリーン体の斜視図である。

【0032】本実施形態では、セラミック電子部品の一例としての積層セラミックコンデンサの構成と、前記積層セラミックコンデンサの製造に用いるセラミックグリーン体の構成およびその製造方法と、前記セラミックグリーン体を用いた積層セラミックコンデンサの製造方法とを、この順で説明することとする。

#### 【0033】積層セラミックコンデンサ

図1および図2に示すように、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサ2は、コンデンサ素体4と、第1端子電極6と、第2端子電極8とを有する。コンデンサ素体4は、誘電体層10と、第1内部電極層12と、第2内部電極層14とを有し、誘電体層10の間に、第1内部電極層12と第2内部電極層14とが交互に積層してある多層構造を持つ。各第1内部電極層12の一端は、コンデンサ素体4の第1端部4aの外側に形成してある

第1端子電極6の内側に対して電気的に接続してある。また、各第2内部電極層14の一端は、コンデンサ素体4の第2端部4bの外側に形成してある第2端子電極8の内側に対して電気的に接続してある。

【0034】本実施形態では、内部電極層12、14は、金属膜22（図3～4参照）をセラミックグリーンシートに転写して形成され、金属膜22と同じ材質で構成されるが、その厚みは、焼成による水平方向の収縮分だけ金属膜22よりも厚くなる。

【0035】誘電体層10の材質は、特に限定されず、たとえばチタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウムおよび／またはチタン酸バリウムなどの誘電体材料で構成される。各誘電体層10の厚みは、特に限定されないが、数μm～数百μmのものが一般的である。

【0036】端子電極6、8の材質も特に限定されないが、通常、銅や銅合金、ニッケルやニッケル合金などが用いられるが、銀や銀とパラジウムの合金なども使用することができる。端子電極6および8の厚みも特に限定されないが、通常10～50μm程度である。

【0037】積層セラミックコンデンサ2の形状やサイズは、目的や用途に応じて適宜決定すればよい。積層セラミックコンデンサ2が直方体形状の場合は、通常、縦（0.6～5.6mm、好ましくは0.6～3.2mm）×横（0.3～5.0mm、好ましくは0.3～1.6mm）×厚み（0.3～1.9mm、好ましくは0.3～1.6mm）程度である。

#### 【0038】セラミックグリーン体

本実施形態に係る積層セラミックコンデンサ2の製造に用いるセラミックグリーン体を説明する。

【0039】図3および図4に示すように、本実施形態に係るセラミックグリーン体42は、セラミックグリーンシート10aを有する。セラミックグリーンシート10aの表面には、接着層24を介して所定パターンの金属膜22が形成してある。

【0040】セラミックグリーンシート10aは、第1結合剤と誘電体材料とを含有する。

【0041】第1結合剤としては、有機溶剤可溶系であってもよいし、あるいは水可溶系もしくは水-アルコール可溶系であってもよい。有機溶剤可溶系の結合剤としては、たとえばエチルセルロース、ポリビニルブチラール、アクリル樹脂などが挙げられる。水可溶系もしくは水-アルコール可溶系の結合剤としては、たとえばポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、水溶性アクリル樹脂などが挙げられる。

【0042】第1結合剤の熱分解温度をT1（℃）とした場合、T1は、好ましくは600℃以下、より好ましくは500℃以下である。なお、T1の下限は、好ましくは200℃である。熱分解温度の測定法は、前述したとおりである。

【0043】第1結合剤のセラミックグリーンシート1

0aに対する含有量は、好ましくは1~25重量%、より好ましくは5~12.5重量%である。

【0044】誘電体材料としては、複合酸化物や酸化物となる各種化合物、たとえば炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物などから適宜選択され、適宜混合して用いることができる。

【0045】誘電体材料のセラミックグリーンシート10aに対する含有量は、好ましくは70~99重量%、より好ましくは80~95重量%である。

【0046】セラミックグリーンシート10aの厚みは、好ましくは0.5~30 $\mu$ m、より好ましくは0.5~10 $\mu$ mである。

【0047】金属膜22の組成は、特に限定されないが、Ag、Cu、Pd、Niなどの金属もしくはこれらの合金が好ましい。金属膜22を電気メッキ、無電解メッキにより形成する場合には、さらにP、B、S、Cなどの元素が含有してあってもよい。金属膜22の厚さD1(図4参照)は、好ましくは0.1~5 $\mu$ m、より好ましくは0.1~1.5 $\mu$ m程度である。金属膜22は、単一の層で構成してあってもよく、あるいは2以上の組成の異なる複数の層で構成してあってもよい。

【0048】接着層24は、第2結合剤を含有する。

【0049】本発明では、第2結合剤を含む接着層24は、熱分解過程でカーボンとならない化合物で構成される。第2結合剤を含む接着層24が熱分解過程でカーボンとなる化合物で構成されていると、このカーボンによって金属膜22とセラミックグリーンシート10aとの間でノンラミネーションが発生してしまい、その結果、焼成後にコンデンサ内部の構造欠陥が生じてしまう。

【0050】熱分解過程でカーボンとならない化合物としては、たとえば、その構造中に、(—C=C—)や(—C≡C—)の不飽和結合を多く含む高分子量の有機化合物や、芳香族系以外の有機化合物が挙げられる。このような化合物としては、たとえば、エチルセルロース、ポリビニルブチラールなどの有機溶剤可溶系；メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどの水可溶系もしくは水-アルコール可溶系；が挙げられるが、本発明の範囲を満たすものであれば特に限定されない。

【0051】第2結合剤の熱分解温度をT2(°C)とした場合、T2は、好ましくは600°C未満、より好ましくは500°C以下である。なお、T2の下限は、好ましくは200°Cである。熱分解温度の測定法は、前述したとおりである。

【0052】第2結合剤の接着層24に対する含有量は、好ましくは50~100重量%、より好ましくは67~100重量%である。

【0053】接着層24には、可塑剤その他の添加剤が含有してあってもよい。特に可塑剤を含有させることで、セラミックグリーンシート10aに対する金属膜22の接着力を調整することが可能となる。可塑剤として

は、たとえばフタル酸エステル類、エタノールアミンなどが挙げられる。添加剤の接着層24に対する含有量は、好ましくは0~50重量%程度である。

【0054】接着層24は、金属膜22と同等程度に薄く、かつ均一であることが好ましい。具体的な厚さD2(図4参照)は、好ましくは0.1~10 $\mu$ m、より好ましくは0.1~1 $\mu$ mである。

【0055】本発明では、上記第1結合剤の熱分解温度T1と、上記第2結合剤の熱分解温度T2とは、T1-T2<20の関係式を満足する。このような関係式を満足することにより、セラミックグリーンシート10aと金属膜22との間でノンラミネーションが発生せず、焼成後のコンデンサ内部にデラミネーションなどの構造欠陥を生じるおそれが少なくなる。

【0056】本発明では、金属膜22が接着層24を介してセラミックグリーンシート10aに対し、好ましくは50g以上、より好ましくは60g以上の接着力で形成するように、上記第1結合剤および第2結合剤を選択する。接着力が50g未満であると、金属膜22がセラミックグリーンシートの表面に確実に固定できず、セラミックグリーン体を積層する際に金属膜22の位置ずれや剥がれが生じうる。金属膜22の位置ずれによりショート不良を生じるおそれがあり、金属膜22の剥がれによりノンラミネーションを生じるおそれがある。

#### 【0057】セラミックグリーン体の製造方法

本実施形態に係るセラミックグリーン体42の製造方法の一例を説明する。

【0058】図3および図4に示すセラミックグリーン体42は、たとえば図5および図6に示す金属膜転写用部材30と、たとえば図7(E)に示すセラミックグリーンシート10aとを用い、以下のようにして製造できる。

【0059】図5および図6に示すように、本実施形態に係る金属膜転写用部材30は、基体20を有する。基体20の表面には、パターン化された金属膜22が形成してある。金属膜22の表面には、接着層24が形成してある。

【0060】基体20は、金属板、金属箔などの導電性基体、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンなどの絶縁性基体、あるいは実質的に剥離しないように導電性薄膜を絶縁性基体の表面に形成またはラミネートした複合基体のいずれでも良いが、本実施形態では、導電性基体を採用してあり、背面を絶縁被覆してある。なお、基体20の表面粗さは、形成する金属膜の厚さと比較して十分に小さいことが望ましい。基体20の厚みは、10~100 $\mu$ m程度とすればよい。

【0061】金属膜22の組成、厚みなどは、上述したとおりである。接着層24の組成、厚みなども上述したとおりである。

【0062】本実施形態に係る金属膜転写用部材30

は、たとえば以下の工程を経て製造される。

【0063】まず、たとえば図7(A)に示すように、基体20の表面に、所望のパターン形状の開口部62を有するメッキレジスト層60を形成する。メッキレジスト層60の形成方法は、スクリーン印刷法などの印刷法を用いてもよいが、その他に感光性ドライフィルムを基体20の表面に貼付して、金属マスクを介して露光した後、現像するフォトリソグラフィ法を用いて形成してもよい。メッキレジスト層60の材質は、金属膜22を形成するのに用いられるメッキ液の種類に応じて適宜選択すればよい。メッキレジスト層60の厚さは、1~30 $\mu$ m程度とすればよい。

【0064】次に、図7(B)に示すように、基体20の表面に形成されたメッキレジスト層60の開口部62に、電気メッキや無電解メッキなどの湿式成膜法により金属膜22を形成する。

【0065】電気メッキ法により金属膜22を形成する場合のメッキ浴としては、たとえばニッケル金属膜を製膜する場合は、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、ほう酸を主成分とするいわゆるワット浴、スルファミン酸ニッケル、臭化ニッケル、ほう酸を主成分とするスルファミン酸浴が、また、銅金属膜を製膜する場合はピロリン酸銅、ピロリン酸カリウムを主成分とするいわゆるピロ銅浴等の広く使われているメッキ浴が使用できる。また、上記主成分以外に、応力調整剤、界面活性剤、レベリング剤等の添加剤を含んでいてもよい。

【0066】無電解メッキ法により金属膜22を形成する場合のメッキ浴としては、たとえばニッケル合金膜の場合には、ホスフィン酸ナトリウムを還元剤としたニッケル-リンタイプの浴、水素化ほう素ナトリウム、ジメチルアミンボランなどを還元剤としたニッケル-ほう素タイプの浴などを用いればよいが、積層セラミック電子部品の電極として用いる場合には、焼結時のセラミックとの反応を考慮して、P、Bなどの共析量が少ない浴を選択するのが望ましい。

【0067】次いで、図7(C)に示すように、基体20上に形成された金属膜22の表面に接着層24を積層する。

【0068】接着層24を金属膜22の表面に形成するには、たとえば、金属膜22が表面に形成された基体20を、第2結合剤を含有する溶液中に浸漬する。

【0069】次いで、図7(D)に示すように、メッキレジスト層60を剥離する。その結果、基体20の表面に所定パターンの金属膜22が形成され、前記金属膜22の表面に接着層24が形成された金属膜転写用部材30が得られる。

【0070】図7(E)に示す本実施形態に係るセラミックグリーンシート10aは、たとえば以下の工程を経て製造される。

【0071】まず、誘電体ペーストを準備する。誘電体

ペーストは、誘電体材料と有機ビヒクルとを混練して得られた有機溶剤系ペースト、または水溶性溶剤系ペーストで構成される。

【0072】誘電体材料としては、上述したとおりである。有機ビヒクルとは、バインダ(第1結合剤)を有機溶剤中に溶解したものであり、バインダとしては、上述したとおりである。有機溶剤としては、特に限定されず、テルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエンなどが挙げられる。また、水溶性溶剤系ペーストに用いられる水溶性溶剤としては、水に水溶性バインダ、分散剤などを溶解させた溶剤が用いられる。水溶性バインダ(第1結合剤)としては、上述したとおりである。

【0073】上述した誘電体ペーストの有機ビヒクルの含有量は特に限定されず、通常の含有量、たとえばバインダ(第1結合剤)は1~5重量%程度、溶剤は10~50重量%程度とすればよい。誘電体ペースト中には、必要に応じて各種分散剤、可塑剤、ガラスフリット、絶縁体などから選択される添加物が含有されてもよい。

【0074】この誘電体ペーストを用いて、ドクターブレード法などにより、図7(E)に示すセラミックグリーンシート10aをキャリアフィルム(図示省略)上に剥離可能に形成する。

【0075】以下に示す説明では、金属膜転写用部材30と、セラミックグリーンシート10aとを用い、図8(A)に示す第1セラミックグリーン体42aを、直接転写法にて製造する場合を例示する。

【0076】まず、図7(E)に示すように、キャリアフィルム(図示省略)上に剥離可能に形成されたセラミックグリーンシート10aの表面に、図5および図6に示す金属膜転写用部材30の接着層24を接触するように積層させ、両者を、好ましくは30~150℃、より好ましくは50~120℃の温度、および好ましくは0.01~10MPa、より好ましくは0.01~1MPaの圧力にて加熱加圧する。その結果、接着層24の作用により、所定パターンの金属膜22は、セラミックグリーンシート10aの表面に良好に接着する。

【0077】次いで、図7(F)に示すように、基体20を引き剥がすことでセラミックグリーンシート10aの表面に金属膜22(=12a)が転写され、図8

(A)に示す第1セラミックグリーン体42a、すなわちセラミックグリーンシート10aの表面に第1内部電極層12(図1参照)となる金属膜のパターン12aが形成された第1セラミックグリーン体42aが得られる。

【0078】図8(B)に示す第2セラミックグリーン体42b、すなわち別のセラミックグリーンシート10aの表面に第2内部電極層14(図1参照)となる金属膜のパターン14aが形成された第2セラミックグリーン体42bも、同様にして得ることができる。



#### 【0079】積層セラミックコンデンサの製造方法

本実施形態に係る積層セラミックコンデンサ2の製造方法の一例を説明する。積層セラミックコンデンサ2は、図8(A)に示す第1セラミックグリーン体42aと、図8(B)に示す第2セラミックグリーン体42bとを用い、以下のようにして製造される。

【0080】まず、第1セラミックグリーン体42aと第2セラミックグリーン体42bとを、必要に応じて何らパターンが形成されていないセラミックグリーンシート10aと共に複数枚積層し、切断線16に沿って切断することでグリーンチップを得る。

【0081】次に、グリーンチップに対して脱バインダ処理および焼成処理を行う。

【0082】グリーンチップの脱バインダ処理は、焼成前に行われるが、特に金属膜（焼成後には内部電極12、14になる）にNiやNi合金などの卑金属を含む場合には、空気雰囲気において、昇温速度を5～300℃/時間、より好ましくは10～100℃/時間、保持温度を150～400℃、より好ましくは200～300℃、保持時間を0.5～24時間、より好ましくは5～20時間とする。

【0083】グリーンチップの焼成雰囲気は、金属膜の種類に応じて適宜決定すればよいが、NiやNi合金などの卑金属を含む場合には、焼成雰囲気の酸素分圧を10<sup>-7</sup>～10<sup>-3</sup>Paとすることが好ましい。酸素分圧が低すぎると金属膜の金属が異常焼結を起こして途切れしまい、酸素分圧が高すぎると金属膜が酸化される傾向にある。また、焼成時の保持温度は1100～1400℃、より好ましくは1200～1380℃である。この保持温度が低すぎると緻密化が不十分となり、保持温度が高すぎると金属膜の金属の異常焼結による電極の途切れまたは内部電極材質の拡散により容量温度特性が悪化する傾向にある。

【0084】これ以外の焼成条件としては、昇温速度を50～500℃/時間、より好ましくは200～300℃/時間、温度保持時間を0.5～8時間、より好ましくは1～3時間、冷却速度を50～500℃/時間、より好ましくは200～300℃/時間とし、焼成雰囲気は還元性雰囲気とすることが望ましく、雰囲気ガスとしてはたとえば窒素ガスと水素ガスとの混合ガスを加湿して用いることが望ましい。

【0085】還元性雰囲気焼成した場合は、コンデンサチップの焼結体にアニールを施すことが望ましい。上述した脱バインダ処理、焼成およびアニール工程において、窒素ガスや混合ガスを加湿するためには、たとえばウェッターなどを用いることができる。この場合の水温は5～75℃とすることが望ましい。

【0086】以上のようにして、図1および図2に示すコンデンサ素体4が得られる。この得られたコンデンサ素体4の両端部に、端子電極6および8を形成すれば、

積層セラミックコンデンサ2が得られる。

【0087】本実施形態に係るセラミックグリーン体42では、セラミックグリーンシート10aに含まれる第1結合剤の熱分解温度(T1)と、接着層24に含まれる第2結合剤の熱分解温度(T2)とを特定の関係式を満足するように選択し、しかも第2結合剤を含む接着層24を、熱分解過程でカーボンとならない化合物で構成してある。

【0088】このため、このセラミックグリーン体42を用いて脱バインダ処理しても、セラミックスと金属膜との間でノンラミネーションが発生するおそれは少なく、焼成後の積層セラミックコンデンサ2の内部にデラミネーションなどの構造欠陥を生じるおそれは少ない。その結果、製造される積層セラミックコンデンサ2に、電気特性、物理特性および耐久特性などの種々の特性の低下を引き起こすことはない。

【0089】さらに、金属膜22をセラミックグリーンシート10aの表面に、好ましくは50g以上、より好ましくは60g以上の接着力で形成することで、金属膜22がセラミックグリーンシート10aの表面に確実に固定されるので、セラミックグリーン体42を積層する際に金属膜22の位置ずれや剥がれが生じるおそれは少ない。

【0090】従って、金属膜22の位置ずれにより生じるショート不良や、金属膜22の剥がれにより生じるノンラミネーションが発生するおそれは少なく、その結果、焼成後の積層セラミックコンデンサ2の内部の構造欠陥が防止される。

【0091】以上、本発明の実施形態について説明してきたが、本発明はこうした実施形態に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

【0092】たとえば、上述した実施形態では、セラミックグリーンシート10aの表面に電極のパターン12aを形成する方法として直接転写法を採用しているが、これに限定されず、1種以上の中間媒体を介して間接的に電極パターン12aを形成する間接転写法を採用してもよい。電極パターン12aをセラミックグリーンシート10aの表面に直接転写せず、一旦、紙などの高い強度を持つ中間媒体（図示省略）に転写しておき、これを用いてセラミックグリーンシート10aの表面に前記電極パターン12aを転写させる間接転写法を用いることにより、電極パターン12aのより完全な転写が可能となる。

【0093】また、上述した実施形態では、セラミック電子部品として、積層型のセラミックコンデンサを例示したが、これに限定する趣旨ではなく、本発明のセラミックグリーン体の単層で製造される単層型のものであってもよい。

【0094】



【実施例】以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

#### 【0095】実施例1

##### 金属膜転写用部材の作製

まず、以下に示すようにして、金属膜転写用部材を作製した。

【0096】ステンレス板を基体として準備した。次いで、この基体の一方の面の全面を絶縁した後、基体の他方の面にメッキレジストを形成して、開口部を有する所定形状のパターンを形成した。ステンレス板に対する前処理として、アルカリ電解脱脂、および塩酸酸洗を行った後、剥離処理液（日本化学産業製、ニッカノンタック）に1分間浸漬して易剥離化処理を行った。

【0097】次いで、この所定パターンのメッキレジストが片面に形成された基体を、スルファミン酸ニッケルメッキ浴に浸漬し、メッキレジストの開口部内にニッケルメッキ膜を形成した。ニッケルメッキ膜の厚さを、蛍光X線膜厚計を用いて測定したところ、平均で $0.5\mu\text{m}$ であった。

【0098】なお、スルファミン酸ニッケルメッキ浴の組成は、スルファミン酸ニッケル： $300\text{g/L}$ 、臭化ニッケル： $5\text{g/L}$ 、ほう酸： $30\text{g/L}$ 、およびナフタリンジスルホン酸ナトリウム（応力減少剤）： $0.5\text{g/L}$ とを含有したものであった。メッキ処理は、温度 $50^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}4.5$ 、陰極電流密度 $0.5\text{A/dm}^2$ にて6分間行った。

【0099】次いで、この所定パターンのニッケルメッキ膜が形成されたステンレス板を、予め固形分濃度が1%となるように接着層成分をトルエンに溶解しておいた溶液中に、1秒間浸漬することによって、ニッケルメッキ膜の表面に接着層を形成した。接着層の外観は透明で、全面的に干渉色を呈しており、重量増加量からその厚さを求めたところ $0.6\mu\text{m}$ であった。接着層の組成は、第2結合剤としてのアクリル系樹脂A（熱分解温度 $T_2=400^\circ\text{C}$ ）： $67\text{重量}\%$ およびフタル酸エステル系可塑剤： $33\text{重量}\%$ で構成してあった。

【0100】次いで、メッキレジストのみを除去して金属膜転写用部材を得た。

##### 【0101】セラミックグリーン体の作製

次に、得られた金属膜転写用部材を用い、セラミックグリーン体を複数枚作製した。

【0102】得られた金属膜転写用部材の接着層側を、PETフィルム上に形成された厚さ $4\mu\text{m}$ のセラミックグリーンシート上に重ね合わせ、 $50^\circ\text{C}-0.01\text{MPa}$ の加熱加圧処理した後、ステンレス板をセラミックグリーンシートの表面から引き離してセラミックグリーン体を得た。

【0103】なお、セラミックグリーンシートの組成は、第1結合剤としてのアクリル系樹脂（熱分解温度 $T_1=410^\circ\text{C}$ ）： $5\text{重量部}$ 、チタン酸バリウム： $90\text{重$

量部、および可塑剤： $5\text{重量部}$ を含有するものであった。本実施例では、 $T_1-T_2<20$ の関係式を満足していた。

【0104】そして、セラミックグリーンシート上には、金属膜が、転写不良なく良好に転写されていた。セラミックグリーンシートに対するニッケルメッキ膜の接着力を調べたところ $150\text{g}$ と良好であった。ニッケルメッキ膜の接着力は、リード線（ $\phi 1.2\text{mm}$ ）をニッケルメッキ膜の表面に瞬間接着剤を用いて接着させ、当該リード線を引張試験機（商品名：MODEL1311D、AIKOH ENGINEERING社製）につなぎ、ニッケルメッキ膜の部分のみを引張速度： $2\text{mm/分}$ で引っ張る過程で、金属膜がセラミックグリーンシートから剥がれる際の負荷荷重とした。

【0105】なお、第1および第2結合剤の熱分解温度（ $T_1$ 、 $T_2$ ）は、熱重量分析（TG）を用い、大気中雰囲気において、昇温速度 $10^\circ\text{C/分}$ にて $600^\circ\text{C}$ まで前記第1および第2結合剤成分を加熱していき、重量が、初期重量 $100$ から $0$ （ゼロ）になった時点での温度とした。

##### 【0106】セラミック焼成体の作製

得られたセラミックグリーン体を $10$ 枚積層、圧着してグリーンチップを得た後、脱バインダ処理と、焼成とを行って、セラミック焼成体を得た。脱バインダ処理は、空気雰囲気において、昇温速度： $50^\circ\text{C/時間}$ 、保持温度： $250^\circ\text{C}$ 、保持時間： $10\text{時間}$ の条件で行った。また、焼成は、加湿した $\text{N}_2+\text{H}_2$ 混合ガス雰囲気において、昇温速度： $300^\circ\text{C/時間}$ 、保持温度： $1250^\circ\text{C}$ 、保持時間： $5\text{時間}$ 、冷却速度： $300^\circ\text{C/時間}$ の条件で行った。焼成の際の雰囲気ガスの加湿には、水温を $35^\circ\text{C}$ としたウェッターを用いた。

【0107】デラミネーションの発生率は $0\%$ であった。

【0108】デラミネーションの発生率は、 $100$ 個のセラミック焼成体の側面を研磨し、光学顕微鏡にて研磨面全長分を観察した結果、デラミネーションが全く観察されなかった焼成体の個数を $100$ で除した値である。

【0109】これらの結果を表1に示す。なお、第2結合剤を含む接着層の熱分解過程でのカーボンの有無は、以下の方法により判定した。すなわちカーボンの有無は、熱重量分析（TG）を用い、大気中雰囲気において、昇温速度 $10^\circ\text{C/分}$ にて $600^\circ\text{C}$ まで前記第2結合剤を含む接着層成分を加熱していき、冷却後、目視にて確認した。

##### 【0110】実施例2

接着層の組成を、第2結合剤としてのアクリル系樹脂A（熱分解温度 $T_2=400^\circ\text{C}$ ）： $100\text{重量}\%$ で構成し、第1結合剤としてのアクリル系樹脂（熱分解温度 $T_1=400^\circ\text{C}$ ）で構成した以外は、実施例1と同様にして、セラミックグリーン体およびセラミック焼成体を得

た。本実施例では、 $T_1 - T_2 < 20$ の関係式を満足していた。

【0111】得られたセラミックグリーン体を用いてニッケルメッキ膜の接着力を調べたところ60gと良好であった。デラミネーションの発生率は5%であった。これらの結果を表1に示す。

#### 【0112】実施例3

接着層の組成を、第2結合剤としてのアクリル系樹脂B（熱分解温度 $T_2 = 460^\circ\text{C}$ ）：100重量%で構成した以外は、実施例2と同様にして、セラミックグリーン体およびセラミック焼成体を得た。本実施例では、 $T_1 - T_2 < 20$ の関係式を満足していた。

【0113】得られたセラミックグリーン体を用いてニッケルメッキ膜の接着力を調べたところ100gと良好であった。デラミネーションの発生率は5%であった。これらの結果を表1に示す。

#### 【0114】実施例4

接着層の組成を、第2結合剤としてのブチラール系樹脂C（熱分解温度 $T_2 = 490^\circ\text{C}$ ）：100重量%で構成し、第1結合剤としてのアクリル系樹脂（熱分解温度 $T_1 = 450^\circ\text{C}$ ）で構成した以外は、実施例1と同様にして、セラミックグリーン体およびセラミック焼成体を得た。本実施例では、 $T_1 - T_2 < 20$ の関係式を満足していた。

【0115】得られたセラミックグリーン体を用いてニッケルメッキ膜の接着力を調べたところ100gと良好であった。デラミネーションの発生率は0%であった。これらの結果を表1に示す。

#### 【0116】実施例5

接着層の組成を、第2結合剤としてのブチラール系樹脂C（熱分解温度 $T_2 = 490^\circ\text{C}$ ）：67重量%およびフタル酸エステル系可塑剤：33重量%で構成し、第1結合剤としてのアクリル系樹脂（熱分解温度 $T_1 = 400^\circ\text{C}$ ）で構成した以外は、実施例1と同様にして、セラミックグリーン体およびセラミック焼成体を得た。本実施例では、 $T_1 - T_2 < 20$ の関係式を満足していた。

【0117】得られたセラミックグリーン体を用いてニッケルメッキ膜の接着力を調べたところ120gと良好であった。デラミネーションの発生率は0%であった。これらの結果を表1に示す。

#### 【0118】実施例6

接着層の組成を、第2結合剤としてのブチラール系樹脂D（熱分解温度 $T_2 = 480^\circ\text{C}$ ）：100重量%で構成し、第1結合剤としてのアクリル系樹脂（熱分解温度 $T_1 = 400^\circ\text{C}$ ）で構成した以外は、実施例1と同様にして、セラミックグリーン体およびセラミック焼成体を得た。本実施例では、 $T_1 - T_2 < 20$ の関係式を満足していた。

【0119】得られたセラミックグリーン体を用いてニッケルメッキ膜の接着力を調べたところ50gであつ

た。デラミネーションの発生率は10%であった。これらの結果を表1に示す。

【0120】なお、デラミネーションの発生率が10%となったのは、ニッケルメッキ膜の接着力が50gと若干低いことにより、セラミックグリーン体を積層する際に、若干、金属膜の剥がれを生じたものと推定される。

#### 【0121】実施例7

接着層の組成を、第2結合剤としてのエチルセルロースE（熱分解温度 $T_2 = 420^\circ\text{C}$ ）：100重量%で構成し、第1結合剤としてのアクリル系樹脂（熱分解温度 $T_1 = 400^\circ\text{C}$ ）で構成した以外は、実施例1と同様にして、セラミックグリーン体およびセラミック焼成体を得た。本実施例では、 $T_1 - T_2 < 20$ の関係式を満足していた。

【0122】得られたセラミックグリーン体を用いてニッケルメッキ膜の接着力を調べたところ70gと良好であった。デラミネーションの発生率は5%であった。これらの結果を表1に示す。

#### 【0123】比較例1

接着層の組成を、第2結合剤としてのアクリル系樹脂F（熱分解温度 $T_2 = 380^\circ\text{C}$ ）：80重量%およびフタル酸エステル系可塑剤：20重量%で構成した以外は、実施例1と同様にして、セラミックグリーン体およびセラミック焼成体を得た。

【0124】本例では、 $T_1 - T_2 < 20$ の関係式を満足していなかった。また、得られたセラミックグリーン体を用いてニッケルメッキ膜の接着力を調べたところ40gであった。デラミネーションの発生率は90%であった。これらの結果を表1に示す。

【0125】なお、デラミネーションの発生率が90%と非常に高くなったのは、 $T_1$ 、 $T_2$ が上記関係式を満足しなかったことにより、セラミックグリーンシートと金属膜との間でノンラミネーションが発生し、かつニッケルメッキ膜の接着力が40gと低いことにより、セラミックグリーン体を積層する際に金属膜の剥がれを生じたことによる、と推定される。

#### 【0126】比較例2

接着層の組成を、第2結合剤としてのアクリル系樹脂F（熱分解温度 $T_2 = 380^\circ\text{C}$ ）：67重量%およびフタル酸エステル系可塑剤：33重量%で構成し、第1結合剤としてのアクリル系樹脂（熱分解温度 $T_1 = 400^\circ\text{C}$ ）で構成した以外は、実施例1と同様にして、セラミックグリーン体およびセラミック焼成体を得た。

【0127】本例では、 $T_1 - T_2 < 20$ の関係式を満足していなかった。また、得られたセラミックグリーン体を用いてニッケルメッキ膜の接着力を調べたところ80gであった。デラミネーションの発生率は70%であった。これらの結果を表1に示す。

【0128】なお、デラミネーションの発生率が70%と高くなったのは、 $T_1$ 、 $T_2$ が上記関係式を満足しな

かったことにより、セラミックグリーンシートと金属膜との間でノンラミネーションが発生し、その結果、セラミックグリーン体を積層する際に金属膜の剥がれを生じたことによる、と推定される。

### 【0129】比較例3

接着層の組成を、第2結合剤としてのフェノール系樹脂G（熱分解温度 $T_2=600^{\circ}\text{C}$ 以上）：67重量%およびフタル酸エステル系可塑剤：33重量%で構成し、第1結合剤としてのアクリル系樹脂（熱分解温度 $T_1=400^{\circ}\text{C}$ ）で構成した以外は、実施例1と同様にして、セラミックグリーン体およびセラミック焼成体を得た。

【0130】本例では、 $T_1-T_2<20$ の関係式を満足していた。また、得られたセラミックグリーン体を用いてニッケルメッキ膜の接着力を調べたところ120gであった。また、熱重量分析（TG）を用いて、第2結合剤を含む接着層についてカーボンの有無を調べたところ、目視にて煤状のカーボンが観察された。デラミネーションの発生率は95%であった。これらの結果を表1に示す。

【0131】なお、デラミネーションの発生率が95%と非常に高くなったのは、脱バインダ工程から焼成工程の間で、第2結合剤を含む接着層がカーボンとして残ったことによって、セラミック層と金属膜との間にノンラミネーションが発生したことによる、と推定される。

### 【0132】比較例4

接着層の組成を、第2結合剤としてのアクリル系樹脂H（熱分解温度 $T_2=360^{\circ}\text{C}$ ）：67重量%およびフタル酸エステル系可塑剤：33重量%で構成し、第1結合剤としてのアクリル系樹脂（熱分解温度 $T_1=400$

$^{\circ}\text{C}$ ）で構成した以外は、実施例1と同様にして、セラミックグリーン体およびセラミック焼成体を得た。

【0133】本例では、 $T_1-T_2<20$ の関係式を満足していなかった。また、得られたセラミックグリーン体を用いてニッケルメッキ膜の接着力を調べたところ100gであった。デラミネーションの発生率は70%であった。これらの結果を表1に示す。

【0134】なお、デラミネーションの発生率が70%と高くなったのは、 $T_1$ 、 $T_2$ が上記関係式を満足しなかったことにより、セラミックグリーンシートと金属膜との間でノンラミネーションが発生し、その結果、セラミックグリーン体を積層する際に金属膜の剥がれを生じたことによる、と推定される。

### 【0135】比較例5

接着層を介在させず、第1結合剤としてのアクリル系樹脂（熱分解温度 $T_1=400^{\circ}\text{C}$ ）で構成した以外は、実施例1と同様にして、セラミックグリーン体およびセラミック焼成体を得た。

【0136】得られたセラミックグリーン体を用いてニッケルメッキ膜の接着力を調べたところ30gであった。デラミネーションの発生率は95%であった。これらの結果を表1に示す。

【0137】なお、デラミネーションの発生率が95%と非常に高くなったのは、ニッケルメッキ膜の接着力が30gと低いことにより、セラミックグリーン体を積層する際に金属膜の剥がれを生じたことによる、と推定される。

### 【0138】

【表1】

表 1

	セラミックグリーンシート		接着層							T1-T2<20	接着力 (g)	デラミネーション 発生率 (%)	総合判定
	第1結合剤		第2結合剤		添加剤		500℃加熱 後のカーボン の有無						
	種類	熱分解温度 T1(℃)	種類	熱分解温度 T2(℃)	添加量 (wt%)	種類		添加量 (wt%)					
実施例1	アクリル系	410	アクリル系A	400	67	可塑剤	33	無し	○	150	0	◎	
実施例2	アクリル系	400	アクリル系A	400	100	—	—	無し	○	60	5	◎	
実施例3	アクリル系	400	アクリル系B	460	100	—	—	無し	○	100	5	◎	
実施例4	アクリル系	450	ブチ랄系C	490	100	—	—	無し	○	100	0	◎	
実施例5	アクリル系	400	ブチ랄系C	490	67	可塑剤	33	無し	○	120	0	◎	
実施例6	アクリル系	400	ブチ랄系D	480	100	—	—	無し	○	50	10	○	
実施例7	アクリル系	400	エチルセルローズE	420	100	—	—	無し	○	70	5	◎	
比較例1	アクリル系	410	アクリル系F	380	80	可塑剤	20	無し	×	40	90	×	
比較例2	アクリル系	400	アクリル系F	380	67	可塑剤	33	無し	×	80	70	×	
比較例3	アクリル系	400	フェノール系G	600以上	67	可塑剤	33	有ク	○	120	95	×	
比較例4	アクリル系	400	アクリル系H	360	67	可塑剤	33	無し	×	100	70	×	
比較例5	アクリル系	400	—	—	—	—	—	無し	×	30	95	×	

### 【0139】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、焼成後に構造欠陥を生じるおそれが少ないグリーンチップなどのセラミックグリーン体、およびこれを用い

た積層セラミックコンデンサなどのセラミック電子部品の製造方法を提供できる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本実施形態に係る積層セラミックコン

デンサの一部破断断面図である。

【図2】 図2は図1の積層セラミックコンデンサの平面図である。

【図3】 図3は図1および図2に示すコンデンサの製造過程に用いるセラミックグリーン体の斜視図である。

【図4】 図4は図3のIV-IV線に沿う断面図である。

【図5】 図5はセラミックグリーン体の製造過程に用いる金属膜転写用部材の斜視図である。

【図6】 図6は図5のVI-VI線に沿う断面図である。

【図7】 図7(A)～図7(F)はセラミックグリーンシートへの金属膜の転写方法の一例を示す工程図である。

【図8】 図8(A)および図8(B)は図1および図2に示すコンデンサの製造過程に用いるセラミックグリーン体の斜視図である。

【符号の説明】

2… 積層セラミックコンデンサ（セラミック電子部品）

4… コンデンサ素体

6… 第1端子電極

8… 第2端子電極

10… 誘電体層

10a… セラミックグリーンシート

12… 第1内部電極層

12a… パターン

14… 第2内部電極層

14a… パターン

20… 基体

22… 金属膜

24… 接着層

30… 金属膜転写用部材

42… セラミックグリーン体

42a… 第1セラミックグリーン体

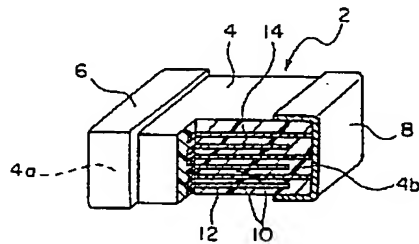
42b… 第2セラミックグリーン体

60… メッキレジスト層

62… 開口部

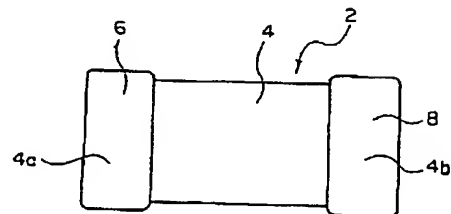
【図1】

図 1



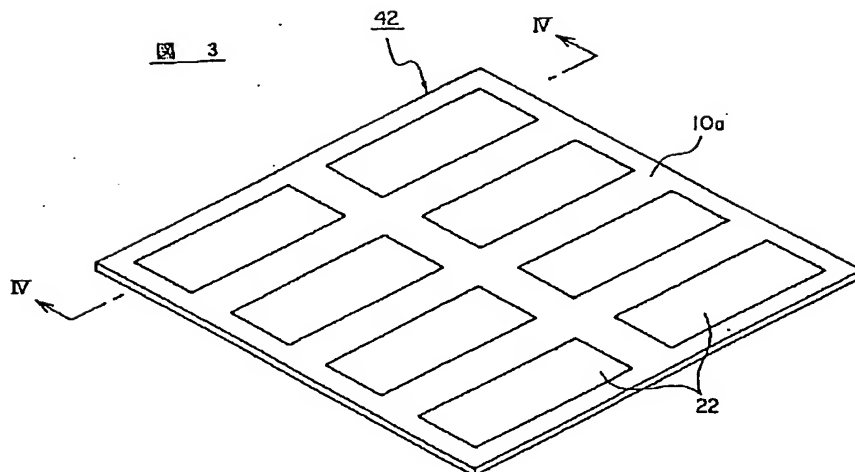
【図2】

図 2

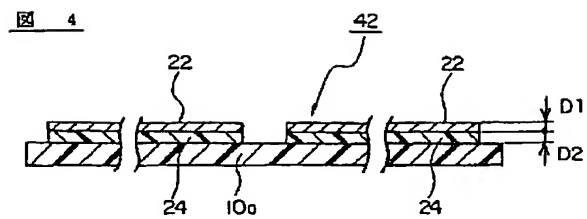


【図3】

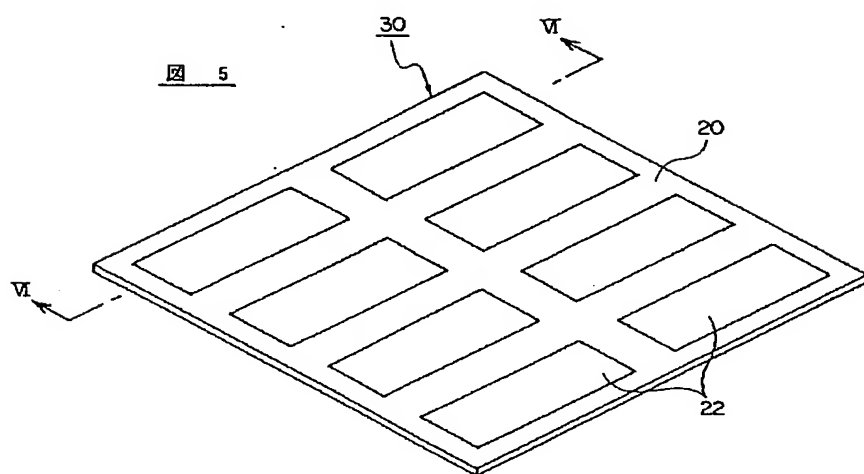
図 3



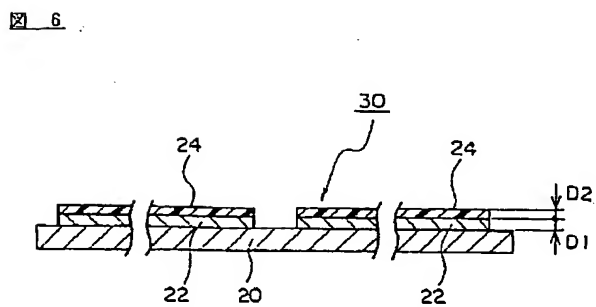
【図 4】



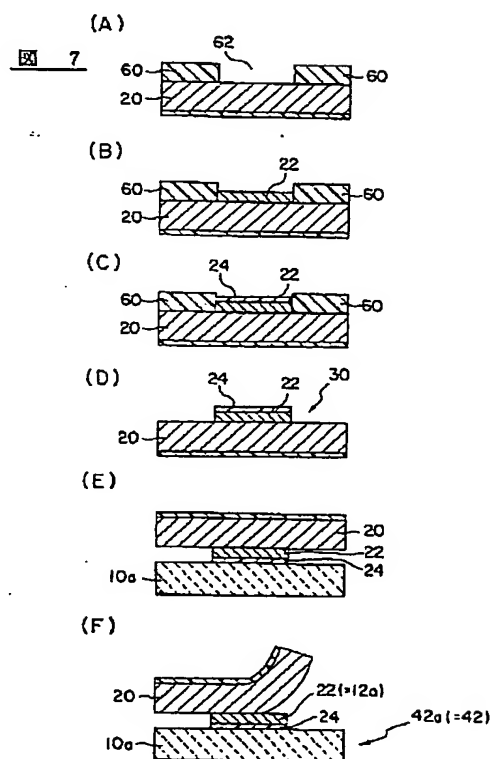
【図 5】



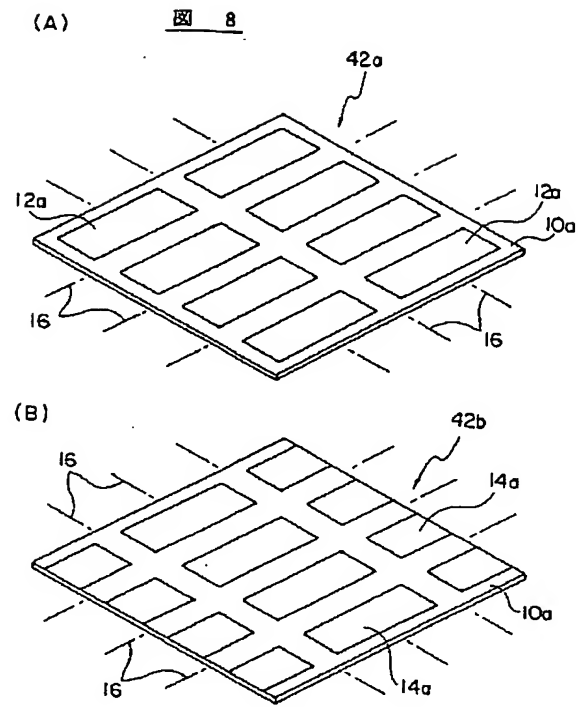
【図 6】



【図 7】



【図8】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5E082 AA01 AB03 BC32 BC38 EE04  
EE05 EE31 EE35 EE39 FG06  
FG26 FG54 LL03 MM24 PP03  
PP06 PP09 PP10

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-260954

(43)Date of publication of application : 13.09.2002

(51)Int.Cl.

H01G 4/30

H01G 13/00

(21)Application number : 2001-057729

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 02.03.2001

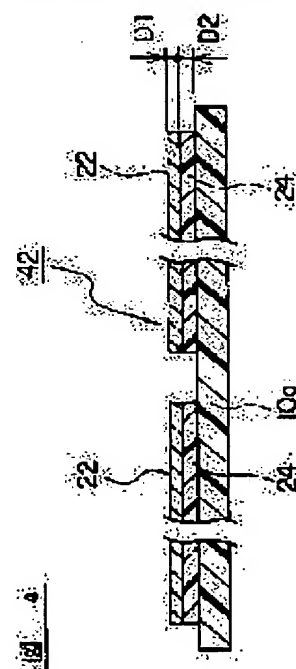
(72)Inventor : SATO TATSUNORI  
MIYASHITA MASATAKA

## (54) CERAMIC GREEN BODY AND MANUFACTURING OF CERAMIC ELECTRONIC COMPONENT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a ceramic green body such as a green chip where defects cannot be easily generated in structure after burning.

**SOLUTION:** The ceramic green body (42) has a ceramic green sheet (10a) containing a first bonding agent, and a metal film (22) formed in a specific pattern on the surface of the ceramic green sheet via a bonding layer (24) containing a second bonding agent. When thermal decomposition temperature in the first bonding agent is set to T1°C, and that in the second one is set to T2°C, the relation expression of  $T1-T2 < 20$  is met, and the bonding layer containing the second bonding agent is composed by a compound that is not changed into carbon in the thermal decomposition process.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's



**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] On the front face of the ceramic green sheet containing the 1st binder, and said ceramic green sheet It has the metal membrane formed by the predetermined pattern through the glue line containing the 2nd binder. the pyrolysis temperature of each of said binder -- the 1st -- binder:T1 degree-C and 2nd binder:T -- the ceramic Green object characterized by constituting the glue line which satisfies the relational expression of  $T1-T2 < 20$  and contains said 2nd binder from a compound which does not serve as carbon in a pyrolysis process when it considers as 2 degrees C.

[Claim 2] The ceramic Green object according to claim 1 with which said metal membrane is formed in the front face of said ceramic green sheet by adhesive strength 50g or more.

[Claim 3] The ceramic Green object according to claim 1 or 2 whose content of the 2nd binder in said glue line is 50 - 100 % of the weight.

[Claim 4] The ceramic Green object according to claim 1 to 3 whose thickness of said glue line is 0.1-10 micrometers.

[Claim 5] The ceramic Green object according to claim 1 to 4 whose content of the 1st binder in said ceramic green sheet is 1 - 25 % of the weight.

[Claim 6] The ceramic Green object according to claim 1 to 5 with which said metal membrane contains base metal.

[Claim 7] A metal membrane is formed in the front face of the ceramic green sheet containing the 1st binder by the predetermined pattern through the glue line containing the 2nd binder. the pyrolysis temperature of each of said binder -- the 1st -- binder:T1 degree C and the 2nd, when it considers as binder:T2 degree C The process which carries out debinder processing of the component body before baking with which the glue line which satisfies the relational expression of  $T1-T2 < 20$  and contains said 2nd binder has the ceramic Green object which consists of compounds which do not serve as carbon in a pyrolysis process, The manufacture approach of ceramic electronic parts of having the process which calcinates the component body before baking after said debinder.

[Claim 8] The manufacture approach of the ceramic electronic parts according to claim 7 characterized by performing said debinder processing by the programming rate of 5-300 degrees C/hour, the retention temperature of 150-400 degrees C, and the holding time of 0.5 - 24 hours.

[Claim 9] The manufacture approach of ceramic electronic parts according to claim 8 of having further the process which cuts said component body before baking before said debinder processing.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a ceramic Green object and the manufacture approach of ceramic electronic parts of having used this ceramic Green object.

[0002]

[Description of the Prior Art] The stacked type ceramic condenser as an example of ceramic electronic parts usually carries out simultaneous baking of the Green chip (front [ baking ] component body) obtained by carrying out two or more laminatings of the paste for dielectric layers, and the paste for internal electrode layers by turns, and is manufactured.

[0003] After using a dielectric layer paste, forming a ceramic green sheet with a doctor blade method etc. on a carrier film as an approach of obtaining the Green chip and printing the paste for internal electrode layers by the predetermined pattern on this, the one layers of exfoliations and the approaches (the sheet method) of carrying out the laminating are learned at a time in these. Moreover, after printing two or more pastes for dielectric layers, and pastes for internal electrode layers by turns on a carrier film, for example using screen printing, how (print processes) to exfoliate a carrier film is also learned.

[0004] Since these sheet methods and print processes all form an internal electrode pattern by printing using the paste for internal electrode layers, the limitation was in the lamination of an internal electrode with the grain size of raw material metal particles, or the thickness of a screen.

[0005] Then, not using the paste for internal electrode layers, the approach (replica method) of imprinting on the front face of a ceramic green sheet is proposed by making this into an internal electrode pattern using the metal membrane instead formed by the various thin film formation approaches on the carrier film.

[0006] Since it is difficult, suppose, imprinting the metal membrane which does not almost have an adhesive property generally on the other hand that the front face of a ceramic green sheet with few contents of a binder does not have a defect that a metal membrane is formed in the front face of a ceramic green sheet through the glue line.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Thus, since the stacked type ceramic condenser which calcinates the Green chip manufactured by various approaches, and is obtained carried out simultaneous baking of a ceramic and the metal at the sintering temperature of a ceramic, it might produce structure defects, such as delamination and a crack, inside the capacitor.

[0008] In addition, producing the structure defect inside a capacitor is shown by by disassembling rapidly the binder (binder) contained in a ceramic green sheet in debinder down stream processing performed before baking in reference: "new KERASU 3 and a stacked type ceramic condenser (Gakkensha)" (refer to 57-58 pages of these reference). And in order to avoid rapid disassembly of a binder, it is indicated that it is also effective to make a programming rate as loose as possible.

[0009] The object of this invention is offering the manufacture approach of ceramic electronic parts, such as ceramic Green objects, such as the Green chip with few possibilities of producing a structure defect after baking, and a stacked type ceramic condenser using this.

[0010]

[Means for Solving the Problem] this invention persons found out that the structure defect inside electronic parts could be lessened by facing manufacturing ceramic electronic parts, such as a stacked type ceramic condenser, using the ceramic Green object which imprints the metal membrane of a predetermined pattern on the front face of a ceramic green sheet through a glue line, and is acquired, and constituting the binder contained in a ceramic green sheet, and the binder contained in the glue line which intervened between the

ceramic green sheet and the metal membrane from specific resin.

[0011] Namely, the ceramic Green object concerning this invention On the front face of the ceramic green sheet containing the 1st binder, and said ceramic green sheet It has the metal membrane formed by the predetermined pattern through the glue line containing the 2nd binder. the pyrolysis temperature of each of said binder -- the 1st -- binder:  $T_1$  degree-C and 2nd binder:  $T_2$  -- when it considers as 2 degrees C, the relational expression of  $T_1 - T_2 < 20$  is satisfied and the glue line containing said 2nd binder is characterized by constituting from a compound which does not serve as carbon in a pyrolysis process.

[0012] The manufacture approach of the ceramic electronic parts concerning this invention A metal membrane is formed in the front face of the ceramic green sheet containing the 1st binder by the predetermined pattern through the glue line containing the 2nd binder. the pyrolysis temperature of each of said binder -- the 1st -- binder:  $T_1$  degree C and the 2nd, when it considers as binder:  $T_2$  degree C The relational expression of  $T_1 - T_2 < 20$  is satisfied and the glue line containing said 2nd binder has the process which carries out debinder processing of the component body before baking which has the ceramic Green object which consists of compounds which do not serve as carbon in a pyrolysis process, and the process which calcinates the component body before baking after said debinder.

[0013] Using thermogravimetric analysis (TG), in the ambient atmosphere in atmospheric air, pyrolysis temperature ( $T_1$ ,  $T_2$ ) heats [ part / for programming-rate/of 10 degrees C ] the 2nd binder component to 600 degrees C, and means the temperature in the event of weight turning into initial masses 100-0 (zero) in this description. As a compound which does not serve as carbon in a pyrolysis process, the organic compound of the amount of macromolecules including many unsaturated bonds in the structure ( $-C=C-$ ) and organic compounds other than an aromatic series system are mentioned ( $-C^*C-$ ).

[0014] Said component body before baking may consist of layered products which may consist of monolayers of said ceramic Green object, or are obtained by carrying out the laminating of said ceramic Green object with other ceramic Green object and/or other ceramic green sheets that what is necessary is just to have said ceramic Green object. When manufacturing laminating ceramic electronic parts, such as a stacked type ceramic condenser, said component body before baking consists of said layered products.

[0015] Preferably, said debinder processing is performed by the programming rate of 5-300 degrees C/hour, the retention temperature of 150-400 degrees C, and the holding time of 0.5 - 24 hours.

[0016] Preferably, it has further the process which cuts said component body before baking before said debinder processing.

[0017] Preferably, said metal membrane is formed in the front face of said ceramic green sheet by adhesive strength 50g or more.

[0018] In this description, on the surface of a metal membrane, an instantaneous adhesive is used for the adhesive strength of a metal membrane, and it pastes up lead wire ( $\phi 1.2\text{mm}$ ), is the process which pulls only the parts of a bond and a metal membrane for the lead wire concerned by part for speed-of-testing:  $2\text{mm/to}$  a tension tester (trade name: MODEL1311D, product made from AIKOH ENGINEERING), and means the load load at the time of a metal membrane separating from a ceramic green sheet.

[0019] Preferably, the content of the 2nd binder in said glue line is 50 - 100 % of the weight.

[0020] Preferably, the thickness of said glue line is 0.1-10 micrometers.

[0021] Preferably, the content of the 1st binder in said ceramic green sheet is 1 - 25 % of the weight.

[0022] Preferably, said metal membrane contains base metal.

[0023] In addition, the ceramic Green object concerning this invention For example, the process which contacts the glue line side of the member for a metal membrane imprint by which a metal membrane is formed by the predetermined pattern on the surface of a base, and the glue line containing the 2nd binder is formed in the front face of said metal membrane to the ceramic green sheet containing the 1st binder, Said base is pulled apart from said ceramic green sheet, and it can manufacture by the manufacture approach of having the process which imprints the metal membrane of said predetermined pattern through said glue line on the front face of said ceramic green sheet.

[0024] The member for a metal membrane imprint which can be used for manufacture of the ceramic Green object concerning this invention can be manufactured by the manufacture approach of having the process which forms a metal membrane by the predetermined pattern on the surface of a base, and the process which forms the glue line containing the 2nd binder in the front face of said metal membrane.

[0025] Especially the formation approach of said glue line is not limited, for example, can mention approaches, such as electropainting, and a spray painting method, print processes. However, it is desirable to form with electropainting from a viewpoint which can be formed only in a metal membrane front face.

[0026]

[Function] With the ceramic Green object concerning this invention, the pyrolysis temperature (T1) of the 1st binder contained in a ceramic green sheet and the pyrolysis temperature (T2) of the 2nd binder contained in a glue line are chosen so that specific relational expression may be satisfied, and the glue line which moreover contains the 2nd binder consists of compounds which do not serve as carbon in a pyrolysis process.

[0027] For this reason, even if it carries out debinder processing using this ceramic Green object, there are few possibilities that a non lamination may occur between the ceramics and a metal membrane, and there are few possibilities of producing structure defects, such as delamination, inside the ceramic electronic parts after baking. Consequently, the ceramic electronic parts manufactured using the ceramic Green object of this invention do not cause lowering of various properties, such as an electrical property, a physical property, and a durable property.

[0028] In this invention, since a metal membrane is certainly fixed to the front face of a ceramic green sheet by forming said metal membrane in the front face of said ceramic green sheet by adhesive strength 50g or more, in case the laminating of the ceramic Green object is carried out, there are few possibilities of producing a location gap and peeling of a metal membrane.

[0029] Therefore, there are few possibilities that short [ which may be produced by location gap of a metal membrane / poor ], and the non lamination which may be produced by peeling of a metal membrane may occur, consequently the structure defect inside the ceramic electronic parts after baking is prevented.

[0030] Especially as ceramic electronic parts, it is not limited, for example, a stacked type ceramic condenser, a piezoelectric device, a chip inductor, a chip varistor, a chip thermistor, a chip resistor, other surface mount (SMD) chip mold electronic parts, etc. are mentioned.

[0031]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained based on the operation gestalt shown in a drawing. The stacked type ceramic condenser concerning this operation gestalt drawing 1 a part A fracture sectional view, The perspective view of the ceramic Green object used for the manufacture process of a capacitor which drawing 2 is shown in the top view of the stacked type ceramic condenser of drawing 1, and shows drawing 3 in drawing 1 and drawing 2 R> 2, The sectional view where drawing 4 meets the IV-IV line of drawing 3, the perspective view of the member for a metal membrane imprint which uses drawing 5 for the manufacture process of a ceramic Green object, The sectional view where drawing 6 meets the VI-VI line of drawing 5, process drawing in which drawing 7 (A) - drawing 7 (F) show an example of the imprint approach of the metal membrane to a ceramic green sheet, drawing 8 (A), and drawing 8 (B) are the perspective views of the ceramic Green object used for the manufacture process of the capacitor shown in drawing 1 and drawing 2.

[0032] Suppose that the configuration of the stacked type ceramic condenser as an example of ceramic electronic parts, the configuration of the ceramic Green object used for manufacture of said stacked type ceramic condenser and its manufacture approach, and the manufacture approach of the stacked type ceramic condenser using said ceramic Green object are explained in this order with this operation gestalt.

[0033] As shown in stacked type ceramic condenser drawing 1 and drawing 2, the stacked type ceramic condenser 2 concerning this operation gestalt has a capacitor element pack 4, the 1st terminal electrode 6, and the 2nd terminal electrode 8. A capacitor element pack 4 has a dielectric layer 10, the 1st internal electrode layer 12, and the 2nd internal electrode layer 14, and has the multilayer structure to which the laminating of the 1st internal electrode layer 12 and the 2nd internal electrode layer 14 has been carried out by turns between dielectric layers 10. The end of each 1st internal electrode layer 12 is electrically connected to the inside of the 1st terminal electrode 6 currently formed in the outside of 1st edge 4a of a capacitor element pack 4. Moreover, the end of each 2nd internal electrode layer 14 is electrically connected to the inside of the 2nd terminal electrode 8 currently formed in the outside of 2nd edge 4b of a capacitor element pack 4.

[0034] With this operation gestalt, although the internal electrode layers 12 and 14 imprint a metal membrane 22 (drawing 3 - 4 reference) to a ceramic green sheet, and are formed and it is constituted by the same construction material as a metal membrane 22, the thickness becomes thicker than a metal membrane 22 by the horizontal contraction by baking.

[0035] Especially the construction material of a dielectric layer 10 is not limited, for example, consists of dielectric materials, such as titanate, strontium titanate, and/or barium titanate. Although especially the thickness of each dielectric layer 10 is not limited, its several micrometers - hundreds of micrometers thing is common.

[0036] Although especially the construction material of the terminal electrodes 6 and 8 is not limited, either,

although copper, a copper alloy, nickel, a nickel alloy, etc. are used, silver, silver, the alloy of palladium, etc. can usually be used. Although especially the thickness of the terminal electrodes 6 and 8 is not limited, either, it is usually about 10-50 micrometers.

[0037] What is necessary is just to determine suitably the configuration and size of a stacked type ceramic condenser 2 according to the object or an application. When a stacked type ceramic condenser 2 is a rectangular parallelepiped configuration, it is usually vertical (0.6-5.6mm, preferably 0.6-3.2mm) x horizontal (0.3-5.0mm, preferably 0.3-1.6mm) x thickness (0.3-1.9mm, preferably 0.3-1.6mm) extent.

[0038] The ceramic Green object used for manufacture of the stacked type ceramic condenser 2 concerning a ceramic Green \*\*\*\* operation gestalt is explained.

[0039] As shown in drawing 3 and drawing 4, the ceramic Green object 42 concerning this operation gestalt has ceramic green sheet 10a. The metal membrane 22 of a predetermined pattern is formed in the front face of ceramic green sheet 10a through the glue line 24.

[0040] Ceramic green sheet 10a contains the 1st binder and dielectric materials.

[0041] As the 1st binder, you may be organic solvent soluble or may be a water soluble or soluble [ water-alcoholic ]. As an organic solvent soluble binder, ethyl cellulose, a polyvinyl butyral, acrylic resin, etc. are mentioned, for example. As a binder a water soluble or soluble [ water-alcoholic ], polyvinyl alcohol, methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, water-soluble acrylic resin, etc. are mentioned, for example.

[0042] When pyrolysis temperature of the 1st binder is set to T1 (degree C), T1 [ 600 degrees C or less ] is 500 degrees C or less more preferably. In addition, the minimum of T1 is 200 degrees C preferably. The measuring method of pyrolysis temperature is as having mentioned above.

[0043] The content to ceramic green sheet 10a of the 1st binder is 5 - 12.5 % of the weight more preferably one to 25% of the weight.

[0044] As dielectric materials, it is suitably chosen from the various compounds used as a multiple oxide or an oxide, for example, a carbonate, a nitrate, a hydroxide, an organometallic compound, etc., and it can mix suitably and can use.

[0045] The content to ceramic green sheet 10a of dielectric materials is 80 - 95 % of the weight more preferably 70 to 99% of the weight.

[0046] 0.5-30 micrometers of thickness of ceramic green sheet 10a are 0.5-10 micrometers more preferably.

[0047] Although especially the presentation of a metal membrane 22 is not limited, its metals or these alloys, such as Ag, Cu, Pd, and nickel, are desirable. When forming a metal membrane 22 by electroplating and electroless deposition, elements, such as P, B, S, and C, may be contained further. 0.1-5 micrometers of thickness D1 (refer to drawing 4) of a metal membrane 22 are about 0.1-1.5 micrometers more preferably. The metal membrane 22 may consist of two or more layers from which you may constitute from a single layer, or two or more presentations differ.

[0048] A glue line 24 contains the 2nd binder.

[0049] The glue line 24 containing the 2nd binder is constituted from this invention by the compound which does not serve as carbon in a pyrolysis process. If the glue line 24 containing the 2nd binder consists of compounds which serve as carbon in a pyrolysis process, a non lamination will occur between a metal membrane 22 and ceramic green sheet 10a with this carbon, consequently the structure defect inside a capacitor will arise after baking.

[0050] As a compound which does not serve as carbon in a pyrolysis process, the organic compound of the amount of macromolecules including many unsaturated bonds in the structure (-C=C-) and organic compounds other than an aromatic series system are mentioned, for example (-C\*\*C-). As such a compound, although water soluble, such as organic solvent soluble; methyl cellulose, such as ethyl cellulose and a polyvinyl butyral, and hydroxyethyl cellulose, or water-alcoholic soluble; is mentioned, especially if the range of this invention is filled, it will not be limited, for example.

[0051] When pyrolysis temperature of the 2nd binder is set to T2 (degree C), T2 [ less than 600-degree C ] is 500 degrees C or less more preferably. In addition, the minimum of T2 is 200 degrees C preferably. The measuring method of pyrolysis temperature is as having mentioned above.

[0052] The content to the glue line 24 of the 2nd binder is 67 - 100 % of the weight more preferably 50 to 100% of the weight.

[0053] The additive of a plasticizer and others may be contained in the glue line 24. It becomes possible to adjust the adhesive strength of the metal membrane 22 to ceramic green sheet 10a by making especially a plasticizer contain. As a plasticizer, phthalic ester, ethanolamine, etc. are mentioned, for example. The content to the glue line 24 of an additive is about 0 - 50 % of the weight preferably.

[0054] A glue line 24 is thin to a metal membrane 22 and equivalent extent, and its uniform thing is

desirable. 0.1-10 micrometers of concrete thickness D2 (refer to drawing 4 ) are 0.1-1 micrometer more preferably.

[0055] The pyrolysis temperature T1 of the 1st binder of the above and the pyrolysis temperature T2 of the 2nd binder of the above are satisfied with this invention of the relational expression of  $T1-T2 < 20$ . By satisfying such relational expression, a non lamination does not occur between ceramic green sheet 10a and a metal membrane 22, but a possibility of producing structure defects, such as delamination, inside the capacitor after baking decreases.

[0056] In this invention, the 1st binder of the above and the 2nd binder are chosen so that a metal membrane 22 may form 50g or more by adhesive strength 60g or more more preferably to ceramic green sheet 10a through a glue line 24. A metal membrane 22 cannot certainly fix that adhesive strength is less than 50g to the front face of a ceramic green sheet, but in case the laminating of the ceramic Green object is carried out, a location gap and peeling of a metal membrane 22 may arise. There is a possibility of producing short [ poor ] by location gap of a metal membrane 22, and there is a possibility of producing a non lamination by peeling of a metal membrane 22.

[0057] An example of the manufacture approach of the ceramic Green object 42 concerning the manufacture approach book operation gestalt of a ceramic Green object is explained.

[0058] The ceramic Green object 42 shown in drawing 3 and drawing 4 can be manufactured as follows using the member 30 for a metal membrane imprint shown in drawing 5 and drawing 6 , and ceramic green sheet 10a shown in drawing 7 (E).

[0059] As shown in drawing 5 and drawing 6 , the member 30 for a metal membrane imprint concerning this operation gestalt has a base 20. The patternized metal membrane 22 is formed in the front face of a base 20. The glue line 24 is formed in the front face of a metal membrane 22.

[0060] Although any of insulating bases, such as conductive bases, such as a metal plate and a metallic foil, polyethylene terephthalate, and polypropylene, or the compound base which formed or laminated the conductive thin film on the front face of an insulating base so that it might not exfoliate substantially are sufficient as a base 20, with this operation gestalt, the conductive base is used for it and it has carried out pre-insulation of the tooth back. In addition, as compared with the thickness of the metal membrane to form, the fully small thing of the surface roughness of a base 20 is desirable. What is necessary is just to set thickness of a base 20 to about 10-100 micrometers.

[0061] The presentation of a metal membrane 22, thickness, etc. are as having mentioned above. It is as having mentioned above the presentation of a glue line 24, thickness, etc.

[0062] The member 30 for a metal membrane imprint concerning this operation gestalt is manufactured through the following processes.

[0063] First, as shown, for example in drawing 7 (A), the plating resist layer 60 which has the opening 62 of a desired pattern configuration is formed in the front face of a base 20. Although the formation approach of the plating resist layer 60 may use print processes, such as screen printing, it may stick a photosensitive dry film on the front face of a base 20, and may form it using the FOTORISO graphic method developed after exposing through a metal mask. What is necessary is just to choose the construction material of the plating resist layer 60 suitably according to the class of plating liquid used for forming a metal membrane 22. What is necessary is just to set thickness of the plating resist layer 60 to about 1-30 micrometers.

[0064] Next, as shown in drawing 7 (B), a metal membrane 22 is formed in the opening 62 of the plating resist layer 60 formed in the front face of a base 20 by the wet forming-membranes methods, such as electroplating and electroless deposition.

[0065] The plating bath large [ with which it uses copper pyrophosphate and a potassium pyrophosphate as a principal component again when the sulfamic acid bath which uses as a principal component the so-called Watts bath which uses a nickel sulfate, a nickel chloride, and a way acid as a principal component, nickel amiosulfonate, nickel bromide, and a way acid as a plating bath in the case of forming a metal membrane 22 with electric plating when producing a nickel metal membrane, for example produces a copper metal membrane / so-called / PIRO ] and used can be used. Moreover, additives, such as a stress regulator, a surface active agent, and a leveling agent, may be included in addition to the above-mentioned principal component.

[0066] As a plating bath in the case of forming a metal membrane 22 by the electroless deposition method For example, the bath of the nickel-phosphorus type which used phosphinic acid sodium as the reducing agent in the case of the nickel alloy film, Although what is necessary is just to use the bath of the nickel-boron type which used hydrogenation boron sodium, dimethylamine borane, etc. as the reducing agent etc., in using as an electrode of laminating ceramic electronic parts It is desirable for the amounts of eutectoids,



such as P and B, to choose few baths in consideration of a reaction with the ceramic at the time of sintering. [0067] Subsequently, as shown in drawing 7 (C), the laminating of the glue line 24 is carried out to the front face of the metal membrane 22 formed on the base 20.

[0068] In order to form a glue line 24 in the front face of a metal membrane 22, a metal membrane 22 is immersed into the solution containing the 2nd binder in the base 20 formed in the front face.

[0069] Subsequently, as shown in drawing 7 (D), the plating resist layer 60 is exfoliated. Consequently, the member 30 for a metal membrane imprint by which the metal membrane 22 of a predetermined pattern was formed in the front face of a base 20, and the glue line 24 was formed in the front face of said metal membrane 22 is obtained.

[0070] Ceramic green sheet 10a concerning this operation gestalt shown in drawing 7 (E) is manufactured through the following processes.

[0071] First, a dielectric paste is prepared. A dielectric paste consists of an organic solvent system paste which kneaded dielectric materials and an organic vehicle and was obtained, or a water soluble solvent system paste.

[0072] As dielectric materials, it is as having mentioned above. An organic vehicle dissolves a binder (the 1st binder) into an organic solvent, and is as having mentioned above as a binder. Especially as an organic solvent, it is not limited but a terpeneol, butyl carbitol, an acetone, toluene, etc. are mentioned. Moreover, as a water soluble solvent used for a water soluble solvent system paste, the solvent made to dissolve a water-soluble binder, a dispersant, etc. in water is used. As an aqueous system binder (the 1st binder), it is as having mentioned above.

[0073] What is necessary is not to limit especially the content of the organic vehicle of the dielectric paste mentioned above, but to make the usual content (the 1st binder), for example, a binder, and just to make a solvent into about 10 - 50 % of the weight about 1 to 5% of the weight. During a dielectric paste, the additive chosen from various dispersants, a plasticizer, a glass frit, an insulator, etc. if needed may contain.

[0074] Ceramic green sheet 10a shown in drawing 7 (E) is formed possible [ exfoliation ] on a carrier film (graphic display abbreviation) with a doctor blade method etc. using this dielectric paste.

[0075] In the explanation shown below, the case where 1st ceramic Green object 42a shown in drawing 8 (A) is manufactured with a direct replica method using the member 30 for a metal membrane imprint and ceramic green sheet 10a is illustrated.

[0076] first, as shown in drawing 7 (E), a laminating is carried out so that the glue line 24 of the member 30 for a metal membrane imprint shown in the front face of ceramic green sheet 10a formed possible [ exfoliation ] on the carrier film (graphic display abbreviation) at drawing 5 and drawing 6 may be contacted -- making -- both -- desirable -- 30-150 degrees C -- more -- desirable -- the temperature of 50-120 degrees C -- and heating application of pressure is more preferably carried out by the pressure of 0.01-1MPa 0.01 to 10 MPa. Consequently, the metal membrane 22 of a predetermined pattern is pasted up on the front face of ceramic green sheet 10a good according to an operation of a glue line 24.

[0077] Subsequently, as shown in drawing 7 (F), a metal membrane 22 (=12a) is imprinted by the front face of ceramic green sheet 10a by tearing off a base 20, and 1st ceramic Green object 42a by which pattern 12a of the metal membrane used as the 1st internal electrode layer 12 (refer to drawing 1 ) was formed in the front face of 1st ceramic Green object 42a shown in drawing 8 (A), i.e., ceramic green sheet 10a, is obtained.

[0078] 2nd ceramic Green object 42b by which pattern 14a of the metal membrane used as the 2nd internal electrode layer 14 (refer to drawing 1 ) was formed in the front face of 2nd ceramic Green object 42b shown in drawing 8 (B), i.e., another ceramic green sheet 10a, can be obtained similarly.

[0079] An example of the manufacture approach of the stacked type ceramic condenser 2 concerning the manufacture approach book operation gestalt of a stacked type ceramic condenser is explained. A stacked type ceramic condenser 2 is manufactured as follows using 1st ceramic Green object 42a shown in drawing 8 (A), and 2nd ceramic Green object 42b shown in drawing 8 (B).

[0080] First, the Green chip is obtained by carrying out two or more sheet laminating of 1st ceramic Green object 42a and the 2nd ceramic Green object 42b with ceramic green sheet 10a in which the pattern is not formed at all if needed, and cutting them along with a cutting plane line 16.

[0081] Next, debinder processing and baking processing are performed to the Green chip.

[0082] More preferably, 10-100 degrees C/hour and retention temperature are made into 200-300 degrees C, and 5-300 degrees C/hour of 150-400 degrees C of holding times are made [ in / although debinder processing of the Green chip is performed before baking, when base metal, such as nickel and nickel alloy, is included especially in a metal membrane (it becomes internal electrodes 12 and 14 after baking) / an air



ambient atmosphere ] into 5 - 20 hours for a programming rate for 0.5 to 24 hours.

[0083] Although what is necessary is just to determine it suitably according to the class of metal membrane, when base metal, such as nickel and nickel alloy, is included, as for the firing environments of the Green chip, it is desirable to set the oxygen tension of a firing environments to  $10^{-7}$  -  $10^{-3}$ Pa. If oxygen tension is too low, the metal of a metal membrane will cause abnormality sintering and will break off, and when oxygen tension is too high, it is in the inclination for a metal membrane to oxidize. Moreover, 1100-1400 degrees C of retention temperature at the time of baking are 1200-1380 degrees C more preferably. It is in the inclination for eburnation to become inadequate if this retention temperature is too low, for the electrode by abnormality sintering of the metal of a metal membrane to break off if retention temperature is too high, or for the capacity temperature characteristic to get worse by diffusion of internal electrode construction material.

[0084] It is desirable to make 200-300 degrees C /and the temperature holding time an hour for 1 to 3 hours, to make more desirable 50-500 degrees C /of 50-500 degrees C /of cooling rates in 200-300 degrees C/hour an hour more preferably an hour, for 0.5 to 8 hours, and for a firing environments to make a programming rate a reducing atmosphere as baking conditions other than this, and it is desirable to humidify and use the mixed gas of nitrogen gas and hydrogen gas as a controlled atmosphere.

[0085] When it calcinates by the reducing atmosphere, it is desirable to give annealing to the sintered compact of a capacitor chip. In the debinder processing, baking, and the annealing process which were mentioned above, in order to humidify nitrogen gas and mixed gas, WETTA etc. can be used. As for the water temperature in this case, it is desirable to consider as 5-75 degrees C.

[0086] The capacitor element pack 4 shown in drawing 1 and drawing 2 as mentioned above is obtained. If the terminal electrodes 6 and 8 are formed in the both ends of this obtained capacitor element pack 4, a stacked type ceramic condenser 2 will be obtained.

[0087] With the ceramic Green object 42 concerning this operation gestalt, the pyrolysis temperature (T1) of the 1st binder contained in ceramic green sheet 10a and the pyrolysis temperature (T2) of the 2nd binder contained in a glue line 24 are chosen so that specific relational expression may be satisfied, and the glue line 24 which moreover contains the 2nd binder is constituted from a compound which does not serve as carbon in a pyrolysis process.

[0088] For this reason, even if it carries out debinder processing using this ceramic Green object 42, there are few possibilities that a non lamination may occur between the ceramics and a metal membrane, and there are few possibilities of producing structure defects, such as delamination, inside the stacked type ceramic condenser 2 after baking. Consequently, lowering of various properties, such as an electrical property, a physical property, and a durable property, is not caused in the stacked type ceramic condenser 2 manufactured.

[0089] Furthermore, it is forming more preferably 50g or more of metal membranes 22 in the front face of ceramic green sheet 10a by adhesive strength 60g or more, and since a metal membrane 22 is certainly fixed to the front face of ceramic green sheet 10a, in case the laminating of the ceramic Green object 42 is carried out, there are few possibilities that a location gap and peeling of a metal membrane 22 may arise.

[0090] Therefore, there are few possibilities that short [ which may be produced by location gap of a metal membrane 22 / poor ], and the non lamination which may be produced by peeling of a metal membrane 22 may occur, consequently the structure defect inside the stacked type ceramic condenser 2 after baking is prevented.

[0091] As mentioned above, although the operation gestalt of this invention has been explained, as for this invention, it is needless to say that it can carry out in the mode which becomes various within limits which are not limited to such an operation gestalt at all, and do not deviate from the summary of this invention.

[0092] For example, although the direct replica method is adopted with the operation gestalt mentioned above as an approach of forming pattern 12a of an electrode in the front face of ceramic green sheet 10a, it is not limited to this but the indirect replica method which forms electrode pattern 12a indirectly through one or more sorts of medium media may be adopted. The more perfect imprint of electrode pattern 12a is attained by using the indirect replica method which electrode pattern 12a is not directly imprinted [ replica method ] on the front face of ceramic green sheet 10a, but it imprints [ replica method ] to the medium medium (graphic display abbreviation) which once has high reinforcement, such as paper, and makes the front face of ceramic green sheet 10a imprint said electrode pattern 12a using this.

[0093] Moreover, although the ceramic condenser of a laminating mold was illustrated as ceramic electronic parts with the operation gestalt mentioned above, you may be the thing of the monolayer mold instead of the meaning limited to this manufactured by the monolayer of the ceramic Green object of this invention.

[0094]

[Example] Hereafter, although this invention is explained based on a still more detailed example, this invention is not limited to these examples.

[0095] As it was shown in production \*\*\*\* of the member for an example 1 metal-membrane imprint, and the following, the member for a metal membrane imprint was produced.

[0096] The stainless plate was prepared as a base. Subsequently, after insulating the whole surface of one Men of this base, the plating resist was formed in the field of another side of a base, and the pattern of the predetermined configuration which has opening was formed. As pretreatment to a stainless plate, after performing alkali electrolytic degreasing and hydrochloric-acid acid washing, it was immersed in exfoliation processing liquid (knickerbockers non the Nihon Kagaku Sangyo make, tuck) for 1 minute, and \*\*\*\*\*-ized processing was performed.

[0097] Subsequently, the plating resist of this predetermined pattern was immersed in the sulfamic acid nickel-plating bath in the base formed in one side, and formed the nickel-plating film in opening of a plating resist. When the thickness of the nickel-plating film was measured using the fluorescence-X-rays thickness gage, it was 0.5 micrometers on the average.

[0098] In addition, the presentation of a sulfamic acid nickel-plating bath contained nickel amiosulfonate:300 g/L, nickel bromide:5 g/L, way acid:30 g/L, and naphthalene disulfon acid sodium (stress reducer):0.5 g/L. Plating processing was performed for 6 minutes by the temperature of 50 degrees C, pH4.5, and cathode-current-density 0.5 A/dm<sup>2</sup>.

[0099] Subsequently, the glue line was formed in the front face of the nickel-plating film by being immersed for 1 second into the solution which dissolved the glue line component in toluene so that solid content concentration might become 1% beforehand about the stainless plate with which the nickel-plating film of this predetermined pattern was formed. When the appearance of a glue line is transparent, is presenting the interference color extensively and calculated the thickness from weight augend, it was 0.6 micrometers. The presentation of a glue line consisted of A (pyrolysis temperature T2=400 degree C):67 % of the weight of acrylic resin as the 2nd binder, and phthalate ester plasticizer:33 % of the weight.

[0100] Subsequently, only the plating resist was removed and the member for a metal membrane imprint was obtained.

[0101] Two or more ceramic Green objects were produced using production of a ceramic Green object, next the obtained member for a metal membrane imprint.

[0102] On the ceramic green sheet with a thickness of 4 micrometers formed on the PET film in the glue line side of the obtained member for a metal membrane imprint, after [ of superposition and 50 degree-C-0.01MPa- / 1 minute ] carrying out heating pressure treatment, the stainless plate was pulled apart from the front face of a ceramic green sheet, and the ceramic Green object was acquired.

[0103] In addition, the presentation of a ceramic green sheet was a thing containing the acrylic resin (pyrolysis temperature T1=410 degree C):5 weight section as the 1st binder, the barium titanate:90 weight section, and the plasticizer:5 weight section. It was satisfied with this example of the relational expression of T1-T2<20.

[0104] And on the ceramic green sheet, the metal membrane was imprinted good without a poor imprint. When the adhesive strength of the nickel-plating film to a ceramic green sheet was investigated, it was as good as 150g. The adhesive strength of the nickel-plating film uses an instantaneous adhesive for the front face of the nickel-plating film, pasted up lead wire (phi1.2mm) on it, and made the lead wire concerned the load load at the time of being the process pulled by part for speed-of-testing:2mm/, and a metal membrane separating only the parts of a bond and the nickel-plating film from a ceramic green sheet at a tension tester (trade name: MODEL1311D, product made from AIKOH ENGINEERING).

[0105] In addition, using thermogravimetric analysis (TG), in the ambient atmosphere in atmospheric air, the pyrolysis temperature (T1, T2) of the 1st and 2nd binders heats [ part / for programming-rate/of 10 degrees C ] said 1st and 2nd binder component to 600 degrees C, and made it the temperature in the event of weight turning into initial masses 100-0 (zero).

[0106] a ten-sheet laminating and after being stuck by pressure and obtaining the Green chip, debinder processing and baking were performed for the production profit \*\*\*\* ceramic Green object of a ceramic baking object, and the ceramic baking object was acquired. Debinder processing was performed on the conditions of retention temperature:250 degree C, and holding-time:10 hours a programming-rate:50 degree-C/hour in the air ambient atmosphere. Moreover, baking is N2 humidified. +H2 In the mixed-gas ambient atmosphere, it carried out on conditions (retention temperature:1250 degree C, holding-time:5 hours, and cooling rate:300 degree-C/hour) a programming-rate:300 degree-C/hour. WETTA which made water

temperature 35 degrees C was used for humidification of the controlled atmosphere in the case of baking.  
[0107] The incidence rate of delamination was 0%.

[0108] The incidence rate of delamination is the value which **\*\***(ed) the number of the baking object with which delamination was not observed at all by 100, as a result of grinding the side face of 100 ceramic baking objects and observing a part for a polished surface overall length with an optical microscope.

[0109] These results are shown in a table 1. In addition, the existence of the carbon in the pyrolysis process of the glue line containing the 2nd binder was judged by the following approaches. Namely, the existence of carbon heats the glue line component which contains [ part / for programming-rate/of 10 degrees C ] said 2nd binder to 600 degrees C in the ambient atmosphere in atmospheric air using thermogravimetric analysis (TG), and checked it visually after cooling.

[0110] The ceramic Green object and the ceramic baking object were acquired like the example 1 except having constituted the presentation of example 2 glue line from A (pyrolysis temperature T2=400 degree C):100 % of the weight of acrylic resin as the 2nd binder, and having constituted it from acrylic resin (pyrolysis temperature T1=400 degree C) as the 1st binder. It was satisfied with this example of the relational expression of  $T1-T2<20$ .

[0111] When the adhesive strength of the nickel-plating film was investigated using the acquired ceramic Green object, it was as good as 60g. The incidence rate of delamination was 5%. These results are shown in a table 1.

[0112] The ceramic Green object and the ceramic baking object were acquired like the example 2 except having constituted the presentation of example 3 glue line from B (pyrolysis temperature T2=460 degree C):100 % of the weight of acrylic resin as the 2nd binder. It was satisfied with this example of the relational expression of  $T1-T2<20$ .

[0113] When the adhesive strength of the nickel-plating film was investigated using the acquired ceramic Green object, it was as good as 100g. The incidence rate of delamination was 5%. These results are shown in a table 1.

[0114] The ceramic Green object and the ceramic baking object were acquired like the example 1 except having constituted the presentation of example 4 glue line from C (pyrolysis temperature T2=490 degree C):100 % of the weight of butyral system resin as the 2nd binder, and having constituted it from acrylic resin (pyrolysis temperature T1=450 degree C) as the 1st binder. It was satisfied with this example of the relational expression of  $T1-T2<20$ .

[0115] When the adhesive strength of the nickel-plating film was investigated using the acquired ceramic Green object, it was as good as 100g. The incidence rate of delamination was 0%. These results are shown in a table 1.

[0116] The ceramic Green object and the ceramic baking object were acquired like the example 1 except having constituted the presentation of example 5 glue line from C (pyrolysis temperature T2=490 degree C):67 % of the weight of butyral system resin as the 2nd binder, and phthalate ester plasticizer:33 % of the weight, and having constituted it from acrylic resin (pyrolysis temperature T1=400 degree C) as the 1st binder. It was satisfied with this example of the relational expression of  $T1-T2<20$ .

[0117] When the adhesive strength of the nickel-plating film was investigated using the acquired ceramic Green object, it was as good as 120g. The incidence rate of delamination was 0%. These results are shown in a table 1.

[0118] The ceramic Green object and the ceramic baking object were acquired like the example 1 except having constituted the presentation of example 6 glue line from D (pyrolysis temperature T2=480 degree C):100 % of the weight of butyral system resin as the 2nd binder, and having constituted it from acrylic resin (pyrolysis temperature T1=400 degree C) as the 1st binder. It was satisfied with this example of the relational expression of  $T1-T2<20$ .

[0119] It was 50g when the adhesive strength of the nickel-plating film was investigated using the acquired ceramic Green object. The incidence rate of delamination was 10%. These results are shown in a table 1.

[0120] In addition, it is presumed to be what produced peeling of a metal membrane a little according to the adhesive strength of the nickel-plating film being low 50g and a little when carrying out the laminating of the ceramic Green object that the incidence rate of delamination became 10%.

[0121] The ceramic Green object and the ceramic baking object were acquired like the example 1 except having constituted the presentation of example 7 glue line from E (pyrolysis temperature T2=420 degree C):100 % of the weight of ethyl cellulose as the 2nd binder, and having constituted it from acrylic resin (pyrolysis temperature T1=400 degree C) as the 1st binder. It was satisfied with this example of the relational expression of  $T1-T2<20$ .

[0122] When the adhesive strength of the nickel-plating film was investigated using the acquired ceramic Green object, it was as good as 70g. The incidence rate of delamination was 5%. These results are shown in a table 1.

[0123] The ceramic Green object and the ceramic baking object were acquired like the example 1 except having constituted the presentation of example of comparison 1 glue line from F (pyrolysis temperature  $T_2=380$  degree C):80 % of the weight of acrylic resin as the 2nd binder, and phthalate ester plasticizer:20 % of the weight.

[0124] It was not satisfied with this example of the relational expression of  $T_1-T_2<20$ . Moreover, it was 40g when the adhesive strength of the nickel-plating film was investigated using the acquired ceramic Green object. The incidence rate of delamination was 90%. These results are shown in a table 1.

[0125] In addition, it is presumed that a non lamination occurs between a ceramic green sheet and a metal membrane, and it is because peeling of a metal membrane was produced according to 40g and a low thing in case the adhesive strength of the nickel-plating film carries out the laminating of the ceramic Green object that the incidence rate of delamination became very high with 90% when  $T_1$  and  $T_2$  did not satisfy the above-mentioned relational expression.

[0126] The ceramic Green object and the ceramic baking object were acquired like the example 1 except having constituted the presentation of example of comparison 2 glue line from F (pyrolysis temperature  $T_2=380$  degree C):67 % of the weight of acrylic resin as the 2nd binder, and phthalate ester plasticizer:33 % of the weight, and having constituted it from acrylic resin (pyrolysis temperature  $T_1=400$  degree C) as the 1st binder.

[0127] It was not satisfied with this example of the relational expression of  $T_1-T_2<20$ . Moreover, it was 80g when the adhesive strength of the nickel-plating film was investigated using the acquired ceramic Green object. The incidence rate of delamination was 70%. These results are shown in a table 1.

[0128] In addition, it is presumed to be because for peeling of a metal membrane to have been produced, in case a non lamination occurs between a ceramic green sheet and a metal membrane, consequently the laminating of the ceramic Green object is carried out that the incidence rate of delamination became high with 70% when  $T_1$  and  $T_2$  did not satisfy the above-mentioned relational expression.

[0129] The ceramic Green object and the ceramic baking object were acquired like the example 1 except having constituted the presentation of example of comparison 3 glue line from G (more than pyrolysis temperature  $T_2=600$  degree C):67 % of the weight of phenol system resin as the 2nd binder, and phthalate ester plasticizer:33 % of the weight, and having constituted it from acrylic resin (pyrolysis temperature  $T_1=400$  degree C) as the 1st binder.

[0130] It was satisfied with this example of the relational expression of  $T_1-T_2<20$ . Moreover, it was 120g when the adhesive strength of the nickel-plating film was investigated using the acquired ceramic Green object. Moreover, when the existence of carbon was investigated about the glue line containing the 2nd binder using thermogravimetric analysis (TG), soot-like carbon was observed visually. The incidence rate of delamination was 95%. These results are shown in a table 1.

[0131] In addition, it is presumed to be because for the non lamination to have occurred between the ceramic layer and the metal membrane that the incidence rate of delamination became very high with 95% when the glue line containing the 2nd binder remained as carbon between the debinder process and the baking process.

[0132] The ceramic Green object and the ceramic baking object were acquired like the example 1 except having constituted the presentation of example of comparison 4 glue line from H (pyrolysis temperature  $T_2=360$  degree C):67 % of the weight of acrylic resin as the 2nd binder, and phthalate ester plasticizer:33 % of the weight, and having constituted it from acrylic resin (pyrolysis temperature  $T_1=400$  degree C) as the 1st binder.

[0133] It was not satisfied with this example of the relational expression of  $T_1-T_2<20$ . Moreover, it was 100g when the adhesive strength of the nickel-plating film was investigated using the acquired ceramic Green object. The incidence rate of delamination was 70%. These results are shown in a table 1.

[0134] In addition, it is presumed to be because for peeling of a metal membrane to have been produced, in case a non lamination occurs between a ceramic green sheet and a metal membrane, consequently the laminating of the ceramic Green object is carried out that the incidence rate of delamination became high with 70% when  $T_1$  and  $T_2$  did not satisfy the above-mentioned relational expression.

[0135] Example of comparison 5 glue line was not made to intervene, but the ceramic Green object and the ceramic baking object were acquired like the example 1 except having constituted from acrylic resin (pyrolysis temperature  $T_1=400$  degree C) as the 1st binder.

[0136] It was 30g when the adhesive strength of the nickel-plating film was investigated using the acquired ceramic Green object. The incidence rate of delamination was 95%. These results are shown in a table 1.

[0137] In addition, it is presumed that it is because peeling of a metal membrane was produced according to 30g and a low thing in case the adhesive strength of the nickel-plating film carries out the laminating of the ceramic Green object that the incidence rate of delamination became very high with 95%.

[0138]

[A table 1]

表 1

	セラミックグリーンシート		接着層							T1-T2<20	接着力 (g)	デラミネーション 発生率 (%)	総合判定
	第1結合剤		第2結合剤			添加剤		600℃加熱 後のカーボン の有無					
	種類	熱分解温度 T1(℃)	種類	熱分解温度 T2(℃)	添加量 (wt%)	種類	添加量 (wt%)						
実施例1	799ル系	410	799ル系A	400	67	可塑剤	33	無し	○	150	0	◎	
実施例2	799ル系	400	799ル系A	400	100	—	—	無し	○	60	5	◎	
実施例3	799ル系	400	799ル系B	460	100	—	—	無し	○	100	5	◎	
実施例4	799ル系	450	フチール系C	490	100	—	—	無し	○	100	0	◎	
実施例5	799ル系	400	フチール系C	490	67	可塑剤	33	無し	○	120	0	◎	
実施例6	799ル系	400	フチール系D	480	100	—	—	無し	○	50	10	○	
実施例7	799ル系	400	エチルセルロースE	420	100	—	—	無し	○	70	5	◎	
比較例1	799ル系	410	799ル系F	380	80	可塑剤	20	無し	×	40	90	×	
比較例2	799ル系	400	799ル系F	380	67	可塑剤	33	無し	×	80	70	×	
比較例3	799ル系	400	フェノール系G	600以上	67	可塑剤	33	有り	○	120	95	×	
比較例4	799ル系	400	799ル系H	350	67	可塑剤	33	無し	×	100	70	×	
比較例5	799ル系	400	—	—	—	—	—	無し	×	30	95	×	

[0139]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, the manufacture approach of ceramic electronic parts, such as ceramic Green objects, such as the Green chip with few possibilities of producing a structure defect after baking, and a stacked type ceramic condenser using this, can be offered.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

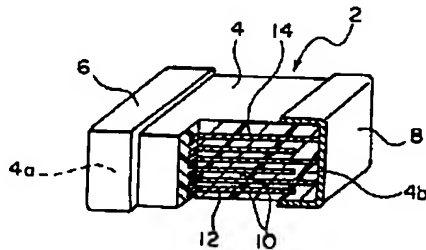
JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

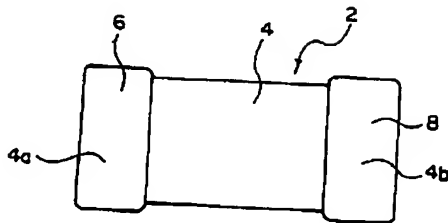
[Drawing 1]

 1



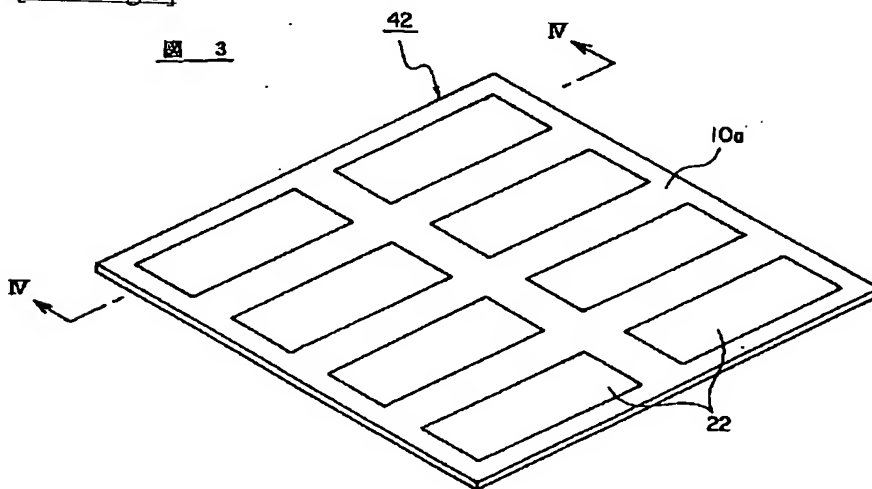
[Drawing 2]

 2

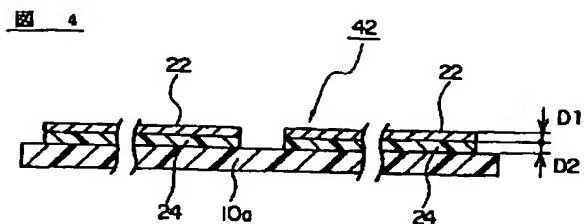


[Drawing 3]

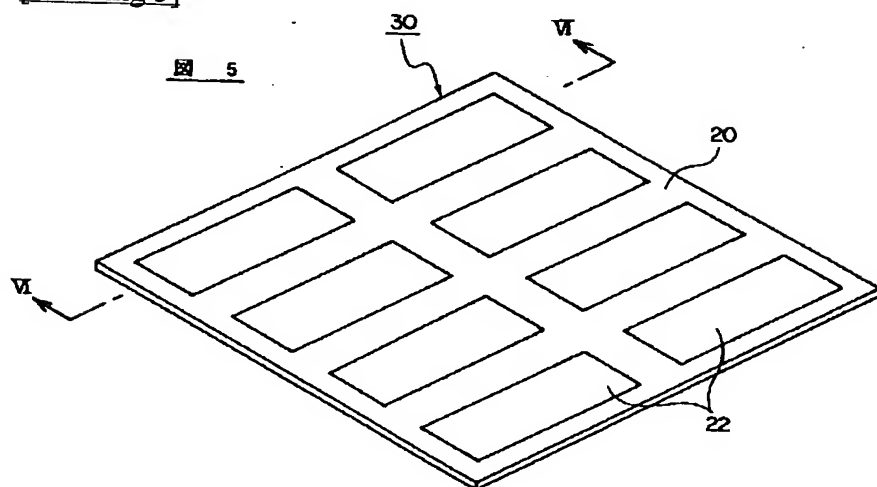
 3



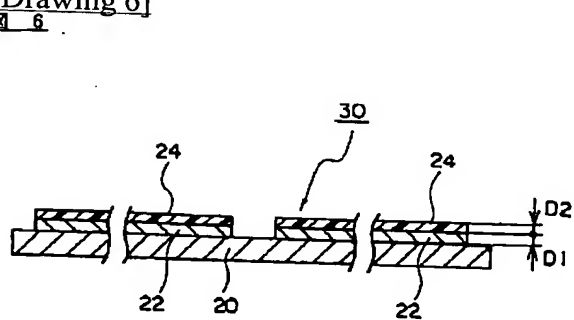
[Drawing 4]



[Drawing 5]

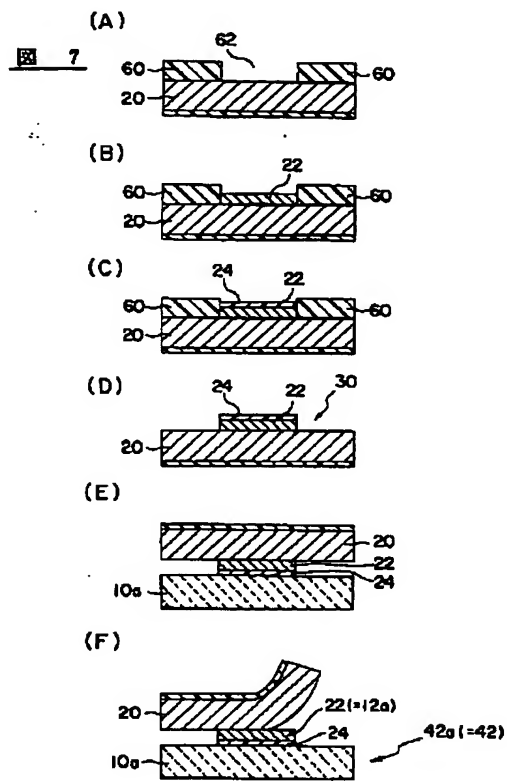


[Drawing 6]

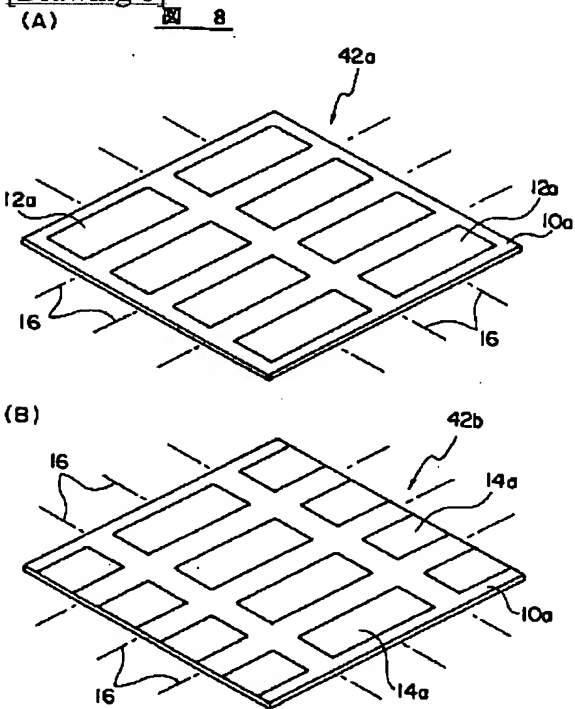


[Drawing 7]





[Drawing 8]



[Translation done.]